

М. Д. Шайкова

СУДЕБНАЯ
ХИМИЯ

МГХА ИИЗ • 1959

М. Д. ШВАЙКОВА

СУДЕБНАЯ ХИМИЯ

*Допущено Управлением кадров и учебных заведений
Министерства здравоохранения СССР
качество учебника для студентов фармацевтических
институтов и фармацевтических факультетов
медицинских институтов*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО МЕДИЦИНСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МЕДГИЗ—1959—МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
§ 1. Судебная химия. Определение предмета. Содержание судебной химии. Содержание судебнохимической экспертизы	5
§ 2. Основные задачи судебнохимической экспертизы	7
§ 3. Судебная химия как фармацевтическая дисциплина	7
§ 4. Краткий исторический очерк возникновения и развития отечественной судебной химии	8
Литература	16

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Раздел I. Организация судебномедицинской и судебнохимической экспертизы в СССР

§ 1. Судебномедицинская и судебнохимическая экспертиза в органах здравоохранения	19
§ 2. Структура бюро судебномедицинской экспертизы	21
§ 3. Судебнохимическое отделение судебномедицинской лаборатории бюро судебномедицинской экспертизы	22

Раздел II. Порядок производства судебнохимической экспертизы в судебномедицинских учреждениях органов здравоохранения

§ 1. Основания для производства судебнохимической экспертизы	26
§ 2. Общие правила проведения судебнохимических исследований	27
§ 3. Документация судебнохимических экспертиз	29
§ 4. Оценка результатов судебнохимического исследования	32
§ 5. Хранение документов и вещественных доказательств в судебнохимическом отделении	33
Литература	33

Раздел III. Реактивы, применяемые в судебнохимическом анализе, и требования, предъявляемые к ним

§ 1. Растворители	36
1. Вода	36
2. Этиловый алкоголь	37
3. Амиловый алкоголь	38
4. Этиловый эфир	39
5. Хлороформ	39
2. Кислоты	39
1. Серная кислота	40
2. Азотная кислота	42
3. Соляная кислота	43
4. Виннокаменная кислота	45
5. Щавелевая кислота	45
6. Уксусная кислота	45
7. Сероводород	45

§ 3. Щелочи	47
1. Водный раствор аммиака (гидрат окиси аммония)	47
2. Сульфид аммония	48
3. Гидрат окиси натрия (едкий натр) и гидрат окиси калия (едкое кали)	49
§ 4. Соли	50
1. Карбонаты натрия, аммония и калия	50
2. Нитраты натрия и аммония	50
3. Хлорат калия (бертолетова соль)	50
§ 5. Металлы	51
Металлический цинк	51
Литература	52

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раздел I. Судебнохимическое исследование биоматериала на наличие ядовитых и сильнодействующих веществ

§ 1. Понятие «ядовитое вещество»	55
§ 2. План судебнохимического исследования вещественных доказательств биологического происхождения	56
§ 3. Наружный осмотр и предварительные испытания	57
1. Установление характера объекта, его консистенции и морфологического состава	57
2. Установление факта отсутствия или наличия консервирования вещественных доказательств	57
3. Определение запаха объекта исследования	58
4. Наблюдение цвета объекта исследования	59
5. Осмотр и анализ инородных включений в объекте исследования	59
6. Определение реакции среды	60
7. Предварительное испытание фарфоровидных крупинок, подозрительных на мышьяковистый ангидрид	63
8. Предварительная проба (Рейнша) на мышьяк	64
9. Предварительная проба (Рейнша) на ртуть	65
10. Предварительная проба на синильную кислоту	65
§ 4. Химические вещества, имеющие токсикологическое значение, и деление их на группы	66
§ 5. Круг ядовитых и сильнодействующих веществ, исследование на которые обязательно	67
§ 6. Полный и частичный судебнохимический анализ	68

Раздел II. Группа веществ, изолируемых перегонкой с водяным паром

Глава 1. Изолирование веществ, перегоняемых с водяным паром	69
Методика перегонки с водяным паром	70
Глава 2. Обнаружение, определение и токсикологическое значение веществ, перегоняемых с водяным паром	73
§ 1. Синильная кислота (цианистоводородная кислота)	73
§ 2. Ядовитые галогенопроизводные	79
1. Хлороформ и хлоралгидрат	80
2. Четыреххлористый углерод	84
3. 1,2-дихлорэтан (хлористый этилен) и трихлорэтилен	86
4. Гексахлоран	89
5. Дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ)	92
§ 3. Спирты (алкоголи)	95
1. Метиловый спирт (метанол)	95
2. Этиловый спирт (этанол, винный спирт)	101
3. Амиловый (изоамиловый) спирт	108
4. Сложные эфиры амилового спирта	110
Уксусноамиловый эфир (амилацетат)	110
Амиловый эфир азотистой кислоты (амилнитрит)	111
5. Этиленгликоль	111
§ 4. Альдегиды и кетоны	114
1. Формальдегид (муравьиный альдегид) и формалин	114
2. Ацетон (диметилкетон)	119
§ 5. Карбоновые кислоты алифатического ряда	120
Уксусная кислота	120
§ 6. Сероуглерод	121
§ 7. Ароматические углеводороды	123

Бензол и его гомологи	123
§ 8. Ароматические нитропроизводные	125
Нитробензол	125
§ 9. Ароматические амины	130
Анилин	130
§ 10. Одноатомные фенолы	133
1. Фенол	133
2. Крезолы	138
§ 11. Фосфор и его производные, имеющие токсикологическое значение	138
Литература	142

Раздел III. Группа веществ, экстрагируемых из биологического материала подкисленным спиртом или подкисленной водой

Глава 1. Методы извлечения подкисленным спиртом и подкисленной водой	144
§ 1. Извлечение подкисленным спиртом	144
§ 2. Извлечение подкисленной водой	148
§ 3. Коэффициент распределения	151
Глава 2. Обнаружение, определение и токсикологическое значение веществ, экстрагируемых хлороформом из кислого раствора	152
§ 1. Органические кислоты и их производные	152
1. Пикриновая кислота	152
2. Салициловая кислота	155
3. Бензойная кислота	158
4. Сахарин	159
5. Барбитуровая кислота и ее производные	161
Некоторые свойства барбитуровой кислоты и ее производных	161
Очистка кислого хлороформного или эфирного извлечения от балластных веществ	167
Качественное обнаружение производных барбитуровой кислоты	167
I. Общая реакция барбитуратов с аммиачным раствором кобальта и выделение кислотной формы барбитурата	168
II. Частные реакции обнаружения барбитуратов	168
1. Веронал	168
2. Люминал	171
3. Гексенал	172
4. Этаминал-натрий	173
5. Барбамил	174
6. Квиэтал	175
§ 2. Лактоны	177
1. Кантаридин	177
2. Сантонин	178
§ 3. Многоатомные фенолы	179
1. Гидрохинон	179
2. Пирогаллол	180
§ 4. Полинитросоединения	181
Гексоген	183
§ 5. Производные анилина и пара-аминофенола	184
1. Антифебрин и фенацетин	184
2. Дульцин	189
3. Пара-фенилендиамин	191
Глава 3. Обнаружение, определение и токсикологическое значение веществ, экстрагируемых хлороформом из щелочного раствора	193
§ 1. Общие вопросы изолирования, обнаружения и определения алкалоидов	193
1. Очистка остатка, полученного после извлечения хлороформом из щелочного раствора	197
2. Исследование общеалкалоидными (осадительными) реактивами	198
3. Реакции окрашивания	202
4. Микрористаллоскопические методы исследования в судебнохимическом анализе на наличие алкалоидов	206
5. Фармакологические методы исследования алкалоидов	207
6. Птомаины и их судебнохимическое значение	208
7. Количественное определение алкалоидов и значение этих определений в судебной химии	209
§ 2. Классификация алкалоидов	211
3. Алкалоиды, производные пиридина	212

1. Ковинин	212
2. Ареколин	216
3. Никотин	219
4. Анабазин	223
§ 4. Алкалоиды, производные тропана	226
1. Атропин и гиосциамин	227
2. Скополамин	231
3. Кокаин	232
§ 4. Синтетические заменители кокаина	232
Дикаин	236
Новокаин	236
§ 5. Алкалоиды, производные хинолина	237
1. Хинин	237
2. Синтетические заменители хинина	240
Акрихин	240
§ 6. Алкалоиды, производные изохинолина	241
А. Алкалоиды, содержащие фенантренизохинолиновый цикл	241
1. Морфин	241
Некоторые заменители морфина. Промедол	244
2. Кодеин	245
3. Дионин	246
4. Героин	246
5. Апоморфин	247
6. Тебаин	248
7. Судебнохимическое доказательство отравления опиум	250
Б. Алкалоиды, содержащие ядро бензилизохинолина	253
1. Папаверин	253
2. Наркотин	255
§ 7. Алкалоиды, производные индола (бензопиррола)	256
1. Стрихнин	256
2. Бруцин	261
3. Физостигмин, или эзерин	262
§ 8. Алкалоиды, производные пиримидина	263
Кофеин	264
§ 9. Алкалоиды, строение которых не установлено	266
1. Алкалоиды видов чемерицы	266
2. Алкалоиды из растений рода Aconitum	267
§ 10. Некоторые синтетические органические вещества основного харак- тера	270
1. Антипирин	270
2. Пирамидон	271
Литература	271

Раздел IV. Группа веществ, изолируемых после минерализации (разру- шения) органического материала, составляющего объект исследования

Глава 1. Общие вопросы изолирования соединений металлов из биомате- риала	272
§ 1. Краткий исторический обзор наиболее важных методов минерали- зации	273
§ 2. Подготовка объекта к минерализации	275
§ 3. Методы минерализации органических веществ	275
1. Минерализация биоматериала с помощью серной и азотной кислот	276
2. Обработка биоматериала хлором в момент выделения	277
3. Минерализация биоматериала серной кислотой и нитратом аммония	279
4. Минерализация с помощью серной кислоты и пергидроля	280
5. Минерализация сплавлением с содой и натриевой селитрой	280
6. Минерализация простым сжиганием	281
§ 4. Методы удаления окислителя из жидкостей, полученных минерали- зацией биоматериала	282
Удаление остатков окислов азота из жидкостей, полученных разру- шением с помощью серной и азотной кислот (денитрация)	282
Гидролизный способ	282
Методы денитрации с помощью химических веществ	283
а) Денитрация минерализата формальдегидом	284
б) Денитрация минерализата мочевиной	284
в) Денитрация минерализата сульфитом натрия	284

5. Удаление окислителя после обработки биоматериала хлором в момент выделения (дехлорирование)	286
Глава 2. Общий ход судебнохимического анализа	286
Качественное обнаружение и количественное определение токсикологически важных катионов	286
I. Исследование осадка I после минерализации биоматериала	286
1. Исследование осадка I (BaSO_4 и PbSO_4) после минерализации серной и азотной кислотами	287
2. Исследование осадка I после обработки хлором (PbSO_4 , BaSO_4 , AgCl)	287
§ 1. Барий, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	289
§ 2. Свинец, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	292
§ 3. Тетраэтилсвинец, методы его изолирования, обнаружения и количественного определения. Токсикологическое значение тетраэтилсвинца	297
§ 4. Серебро, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	302
II. Исследование фильтрата I по отделении осадка сульфата свинца и сульфата бария	304
Насыщение фильтрата I сероводородом в кислой среде. Отделение катионов V и IV аналитических групп	304
Обработка осадка II. Разделение сульфидов V и IV аналитических групп	305
Исследование фильтрата III. Разделение мышьяка, сурьмы и олова	306
Обработка фильтрата IV (H_3AsO_4)	308
Исследование осадка IV (Sb и Sn)	308
§ 5. Мышьяк, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	308
§ 6. Сурьма, ее обнаружение, определение и токсикологическое значение	321
§ 7. Олово, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	323
III. Исследование осадка сульфидов катионов IV аналитической группы (осадка III)	325
Разделение токсикологически важных катионов IV аналитической группы по систематическому ходу анализа	325
§ 8. Ртуть, ее обнаружение, определение и токсикологическое значение	326
§ 9. Висмут, его обнаружение, определение и токсикологическое значение (исследование осадка VII)	336
§ 10. Медь, ее обнаружение, определение и токсикологическое значение (исследование фильтрата VI)	337
§ 11. Кадмий, его обнаружение и определение при судебнохимических исследованиях (исследование фильтрата VI)	339
IV. Обработка фильтрата II от осадка II. Исследование на наличие катионов III аналитической группы	343
§ 12. Цинк, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	344
§ 13. Фосфид цинка, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	348
§ 14. Марганец, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	349
§ 15. Хром, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	352
Схема систематического судебнохимического исследования на наличие металлических ядов	354
§ 16. Таллий, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	356
Литература	357
Раздел V. Группа веществ, изолируемых из биологического материала с помощью диализа (извлечения водой)	
I. Методика изолирования	359
II. Исследование диализата (или водного извлечения)	360
§ 1. Минеральные кислоты	360
1. Серная кислота	361
2. Азотная кислота	362
3. Соляная кислота	363
§ 2. Едкие щелочи	364
1. Аммиак	364

2. Едкий натр и едкое кали	365
§ 3. Щелочные соли «ядовитых» кислот	365
1. Хлорноватокислые соли (хлораты)	366
2. Нитриты	367

Раздел VI. Группа веществ, требующих применения особых методов изолирования

1. Фтористые соли (фториды)	370
2. Кремнефтористые соли (фторосиликаты)	372
3. Окись углерода	372
4. Сероводород	375
5. Галогены и хлорамины	376
Хлор	376
Хлорамины	377
Бром	378
Йод	378
Литература	379

Раздел VII. Краткие сведения о химико-криминалистической экспертизе

§ 1. Химико-криминалистическое исследование бумаги	380
§ 2. Химическое исследование чернильных и карандашных штрихов при экспертизе вытравленных текстов и при выявлении невидимого текста	382
§ 3. Химическое исследование клеящих веществ	385
§ 4. Химическое исследование при экспертизе огнестрельных повреждений и огнестрельного оружия	386
§ 5. Исследование волокнистых веществ	388
§ 6. Химическая экспертиза по делам о пожарах	390
§ 7. Исследование пятен, пыли и грязи	392

ПРЕДИСЛОВИЕ

Судебная химия в системе фармацевтического образования является одной из специальных профильных дисциплин и играет важную роль в подготовке провизора.

Настоящий учебник составлен в соответствии с программой по судебной химии для фармацевтических институтов и фармацевтических факультетов, утвержденной в 1955 г. Главным управлением учебными заведениями Министерства здравоохранения СССР. Он рассчитан на студентов очного и заочного факультетов и до некоторой степени для слушателей факультета усовершенствования провизоров по циклу «судебная химия».

При составлении учебника нами был использован опыт многолетнего преподавания судебной химии в Московском фармацевтическом институте, проведения циклов специализации по судебной химии в Научно-исследовательском институте судебной медицины Министерства здравоохранения СССР и занятий по судебной химии со слушателями факультета усовершенствования провизоров (цикл «судебная химия»).

Наиболее трудно студентами усваиваются разделы курса, практические занятия по которым отсутствуют. Из этих соображений нами поновому и, как мы полагаем, более ясно изложены вопросы об исследовании чистоты реактивов, о предварительных пробах и исследованиях на наличие производных фтористоводородной и кремнефтористоводородной кислот.

Определенные трудности, как правило, возникают при изложении материала преподавателями и усвоении его студентами по вопросам: организация судебно-медицинской и судебно-химической экспертизы в СССР, история возникновения и развития отечественной судебной химии и представление о химико-криминалистической экспертизе. Учитывая все это, мы впервые ввели в учебник раздел «Организация судебно-медицинской и судебно-химической экспертизы в СССР», дополнили раздел, относящийся к истории возникновения и развития отечественной судебной химии; по нашей просьбе кандидатом химических наук С. М. Соколовым написан раздел VII «Краткие сведения о химико-криминалистической экспертизе».

Специальная часть учебника пополнена также новейшими данными и методами, появившимися за последние годы.

По сравнению с учебником «Судебная химия» А. В. Степанова резко сокращен материал, относящийся к исследованию воздуха производственных предприятий. При этом мы исходили главным образом из того, что по промышленно-санитарной химии в последние годы изданы специальные руководства.

При изложении отдельных вопросов специальной части учебника нами учтены работы отечественных судебных химиков, в частности мо-

сковской группы судебных химиков (судебнохимического отдела Научно-исследовательского института судебной медицины, кафедры судебной химии Московского фармацевтического института, судебнохимического отделения судебномедицинской лаборатории бюро судебномедицинской экспертизы Москвы, Центральной судебномедицинской лаборатории Военно-медицинского управления СССР) и др.

Для того чтобы студенты могли широко использовать возможность углубленно и самостоятельно проработать особенно заинтересовавшие их вопросы судебной химии, почти по каждому разделу учебника приводится список литературы. Кроме того, петитом изложены сведения, которые не представляют первостепенного интереса для студентов очного факультета, но могут быть полезны студентам заочного факультета при изучении ими судебной химии и особенно слушателям факультета усовершенствования.

Мы далеки от мысли, что составленный нами учебник может полностью удовлетворить запросы всех категорий учащихся фармацевтических вузов и всех практических судебных химиков, для которых не имеется отдельного руководства, поэтому все замечания по учебнику будут приняты нами с благодарностью.

Замечания и отзывы мы просим направлять по адресам: Москва, Петровка, 12, Медгиз; Москва, Суворовский бульвар, 13, фармацевтический факультет I Московского ордена Ленина медицинского института имени И. М. Сеченова, кафедра судебной химии.

Проф. М. Д. Швайкова

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. СУДЕБНАЯ ХИМИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДМЕТА. СОДЕРЖАНИЕ СУДЕБНОЙ ХИМИИ. СОДЕРЖАНИЕ СУДЕБНОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

Судебная химия в настоящее время рассматривается как наука о химическом исследовании вещественных доказательств. Содержание судебной химии составляет изучение и разработка химических методов исследования вещественных доказательств.

Понятие «вещественное доказательство» лежит вне области химии, так как является понятием юридическим. Уголовно-процессуальный кодекс¹ (УПК) РСФСР дает такое определение вещественным доказательствам: «Вещественными доказательствами являются предметы, которые служили орудиями совершения преступления, сохранили на себе следы преступления, или которые были объектами преступных действий обвиняемого, а также все иные предметы и документы, которые могут служить средствами к обнаружению преступления и открытию виновных».

Акад. А. Я. Вышинский относит вещественные доказательства к доказательствам косвенным, к вещественным уликам и придает им исключительное процессуальное значение. Он сопоставляет вещественные доказательства с «немыми свидетелями», которые в определенных условиях могут говорить и обличать сильнее многих «говорящих» свидетелей.

В ряде случаев вещественные доказательства достаточно образно говорят за себя уже одним своим присутствием, например оставленный на месте преступления окровавленный нож, найденная записка, следы взлома и т. п. В большинстве же случаев вещественные доказательства приобретают способность «говорить» о себе, дают возможность судебным следственным органам представить себе картину происшествия лишь после исследования. Только следователь, вооруженный современными научными данными, может понять язык вещественных доказательств, заставить их говорить о себе, сделать на основании исследования вещественных доказательств полезные для следствия выводы.

Во многих случаях следователю в решении многочисленных, разнообразных и сложных вопросов, возникающих в его практической деятельности, юридическое образование оказывается недостаточным. Тогда для помощи в решении этих вопросов он обращается к лицам, имеющим специальные познания в области естественных наук (например, химии, в частности судебной химии, медицины, в том числе и судебной меди-

¹ Уголовно-процессуальный кодекс—свод законов, регулирующий порядок производства уголовных дел в судебных учреждениях и определяющий права и обязанности всех участников уголовного процесса.

цины, физики, электротехники и др.), ремесла или искусства (ст. 63 УПК РСФСР). Необходимость в решении вопросов с помощью этих лиц может возникнуть в любой стадии уголовного процесса. Для решения возникших вопросов судебно-следственные органы имеют право пригласить лицо, имеющее специальные познания в той области, которой касается разрешаемый вопрос. Эти лица в данном случае именуются **экспертами**, а применение экспертом его специальных знаний при разрешении вопросов, интересующих органы расследования, суда и прокуратуры, составляет содержание **экспертизы**.

Отсюда ясно, что применение знаний в области судебной химии **химиком-экспертом**, или как у нас чаще называют таких специалистов, **судебным химиком**, к разрешению вопросов, поставленных судебно-следственными органами, будет составлять содержание **судебнохимической экспертизы**.

Вещественные доказательства по своей природе весьма разнообразны. К числу вещественных доказательств, подлежащих судебнохимическому исследованию, могут относиться внутренние органы и ткани трупов людей и животных, выделения человеческого организма, одежда, земля, воздух, документы, монеты, сплавы, боеприпасы (пули, дробь) и т. д. Все, что окружает человека, все что является продуктом его практической деятельности — одежда, воздух, которым он дышит в определенные моменты, и даже сам человек, его ткани и выделения могут оказаться объектами судебнохимического исследования — вещественными доказательствами.

Не менее разнообразны и вопросы, разрешаемые по поручению органов дознания, следствия, суда, прокуратуры в отношении вещественных доказательств судебнохимической экспертизой. Наиболее частыми и наиболее сложными вопросами судебнохимической экспертизы являются те, которые связаны с исследованием биологических материалов (внутренние органы трупа, моча, экскременты и т. д.) с целью установления наличия или отсутствия в них ядовитых или сильнодействующих веществ.

В зависимости от характера вещественных доказательств и вопросов, которые ставятся перед химиком-экспертом, судебнохимическая экспертиза условно делится на **химико-токсикологическую**, до настоящего времени отождествляемую с судебной химией, и **химико-криминалистическую**. Химико-токсикологическая экспертиза в СССР находится в ведении органов здравоохранения, и в соответствии с программой по судебной химии для фармацевтических институтов и фармацевтических факультетов ей в нашем руководстве уделено главное внимание. Так как воздух производственных предприятий при определенных условиях может оказаться объектом химико-токсикологического исследования, в учебник включено представление о промышленно-санитарном исследовании и приведены элементы этого исследования. Химико-криминалистическая экспертиза выполняется в криминалистических учреждениях, находящихся в ведении Министерства внутренних дел и Прокуратуры. Поэтому в руководстве даются только краткие сведения о ней.

Необходимо отметить, что решение многих вопросов химико-криминалистической и химико-токсикологической экспертиз тесно переплетается между собой. Так, например, исследование саморубленых пуль и дроби для установления их химического состава, доказательство следов выстрела, исследования бумаги документов, чернил, красок производятся как в судебнохимических отделениях судебномедицинских лабораторий бюро судебномедицинской экспертизы органов здравоохранения (раздел II), так и в криминалистических учреждениях Министерства внутренних дел и Прокуратуры.

§ 2. ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ СУДЕБНОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

Одной из основных задач судебной химической экспертизы является, таким образом, помощь судебно-следственным органам в решении тех вопросов, которые требуют наличия специальных познаний в области судебной химии. Судебная химия с этой точки зрения является для судебно-следственных органов одним из научных методов, опираясь на который, они могут более правильно и более объективно решать определенную группу вопросов, возникающих в их практике.

Другой не менее важной задачей судебной химии, особенно в условиях нашего социалистического государства, является оказание всемерной помощи органам здравоохранения в области предупреждения отравлений различными химическими веществами, применяемыми на производстве, в сельском хозяйстве и в быту. Помощь органам здравоохранения со стороны судебной химии чаще всего осуществляется через медицину, в частности через судебную медицину, а со стороны промышленно-санитарной химии — через промышленную гигиену.

§ 3. СУДЕБНАЯ ХИМИЯ КАК ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ ДИСЦИПЛИНА

Судебная химия является одной из специальных фармацевтических дисциплин. Ввиду разнообразия объектов судебной химической экспертизы и разрешаемых этой экспертизой вопросов, особенно при производстве химико-токсикологических исследований, судебный химик, занимающийся производством судебной химической экспертизы, должен обладать глубокими знаниями неорганической, органической, аналитической, физической и фармацевтической химии. Кроме того, он должен быть осведомлен в области фармакогнозии, знать ядовитые растения, иметь представление о действии лекарственных и ядовитых веществ на организм, иметь элементарную медицинскую подготовку.

Все эти требования в нашей стране больше всего удовлетворяют лица с высшим фармацевтическим образованием, получившие подготовку как в области химических, так и в области биологических дисциплин. История судебной химии и судебной химической экспертизы подтверждает целесообразность привлечения к работе в области судебной химии именно провизоров.

Преподавание судебной химии в фармацевтических вузах не ограничивается, однако, задачей подготовить провизора к работе в качестве эксперта. В комплексе фармацевтических наук судебной химии принадлежит определенная общеобразовательная и воспитательная роль, так как эта дисциплина наглядно приучает студента к научному методу исследования, к постановке и тщательному проведению опыта в точно определенных условиях, наблюдению всех происходящих при этом явлений, построению логически правильных выводов, вытекающих из полученных данных, а также документальному их оформлению. Расширяя кругозор будущего провизора и сообщая специальные знания, судебная химия дает ему теоретическое и некоторое практическое представление о судебной химической экспертизе; вместе с некоторыми другими дисциплинами, входящими в круг фармацевтических, она воспитывает в нем чувство ответственности при обращении с медикаментами; знакомит с требованиями к реактивам, применяемым в судебной химическом анализе и выпускаемым промышленностью, а также прививает ему определенный, так называемый судебной химический подход, который может быть необходимым в его дальнейшей деятельности.

§ 4. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК ВОЗНИКНОВЕНИЯ И РАЗВИТИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ СУДЕБНОЙ ХИМИИ¹

Судебная химия возникла из потребностей суда и судебной медицины. При этом возникновению судебной химии как науки предшествовал довольно длительный период существования отдельных судебно-медицинских экспертиз и химических (а в современном понимании—судебно-химических) исследований. Затем появилась и начала совершенствоваться судебно-химическая экспертиза, в которой прежде всего были заинтересованы судебно-медицинские эксперты.

Изучение исторических материалов, связанных с возникновением медицинской службы в России, приводит исследователей к Аптекарскому приказу. Дата учреждения Аптекарского приказа оспаривается рядом историков. Одни полагают, что он учрежден в 1606—1607 гг., другие относят его учреждение к 1631 г., третьи—к концу XVI столетия, а Н. Я. Новомбергский высказывает соображения о существовании Аптекарского приказа еще при Иване Грозном. Как бы то ни было, совершенно определенно известно только то, что Аптекарский приказ достаточно длительный отрезок времени ведал всем врачебным и аптекарским делом в России.

В Аптекарском приказе рассматривались и судебные дела, «касающиеся врачей и аптекарей». С этим же учреждением связано возникновение медицинской, а вместе с ней—химической и фармакогностической экспертиз для различных государственных целей. Изредка в Аптекарском приказе производилась экспертиза «по частным делам», не получившая широкого распространения. Поводами для производства экспертиз являлись определение телесных повреждений, установление причины смерти, в частности смерти от отравления, определение психического состояния людей, а также годности их к несению военной службы, установление незаконного врачевания или наличия врачебных ошибок и т. д.

В связи с отравлениями при освидетельствовании живых лиц или исследовании трупов нередко возникала необходимость в производстве химических, точнее судебно-химических, исследований ядовитых веществ, лекарств, частей растений. Производство этих исследований поручалось главным образом аптекарям, а сами исследования производились в лаборатории Аптекарского приказа и в аптеках. В Аптекарском приказе имелась хорошо оборудованная для того времени лаборатория, назначение которой состояло прежде всего в изготовлении лекарственных и пищевых напитков, настоек, наливок, водок, лекарственных препаратов. В этой же лаборатории производились и химические (судебно-химические) исследования.

В соответствии с уровнем развития аналитической химии² судебно-химические исследования в период их зарождения (XVII век) заключались главным образом в определении запаха, вкуса, цвета вещества, формы лекарства или части растения. Для установления ядовитости неизвестного вещества его скармливали тому или иному животному, которое находилось под наблюдением исследователя.

Следует отметить, что уровень судебно-химических исследований на Западе в это время был не выше, чем в России. Так, в одном из первых (а возможно, и в первом) руководств по судебной медицине Пленка (J. Plenka, *Elementa medicinae et chirurgiae forensis*), изданном в Вене в 1781 г. и переведенном в 1799 г. на русский язык лекарем Иваном Кашиным, указывается, что для решения вопроса об отравлении наряду с осмотром трупа и изучением признаков отравления имеет значение исследование рвотных и каловых масс, а также содержимого желудка и кишечника отравленного животного. И «если таковое извержение дать собаке, кошке или курице с каким-нибудь кормом, от чего животное лишится жизни или по крайней мере получит жесточайшие припадки», можно судить об отравлении. Правда, здесь уже отмечается значение и «знания химического», для чего приводятся самые элементарные сведения о физических и некоторых химических свойствах трехоксида мышьяка, свинца, сулемы и некоторых других веществ.

Одной из характерных особенностей судебно-химического исследования, может быть, в несколько меньшей степени, чем судебно-медицинского, в конце XVII века являлось то, что экспертиза не была регламентирована законом и проводилась от случая к случаю. Узаконение судебно-химической экспертизы, вероятно, произошло вместе с судебно-медицинской экспертизой в начале XVIII века. Годом узаконения судебной медицины в России считают 1714 г., когда Петр I указал на необходимость судебно-

¹ В нашем учебнике дается представление только об истории отечественной судебной химии, так как история судебной химии за рубежом в достаточной степени еще не описана.

² Первая химическая лаборатория в России была создана М. В. Ломоносовым в 1748 г. Работы этой лаборатории явились колыбелью русской химии. Во времена Ломоносова началось развитие и аналитической химии, без которой невозможна постановка научных судебно-химических исследований.

медицинских вскрытий трупов лиц, погибших насильственной смертью¹. Уzakонение судебно-медицинских вскрытий трупов в России произошло раньше, чем во многих других европейских странах и в Америке².

В 1737 г. было дано указание о содержании в «знатных» городах лекарей, обязанных производить судебно-медицинские исследования. Позднее, в 1797 г., учреждены врачебные управы и введена должность врачебного инспектора, а при нем и штатного фармацевта, на обязанности которого лежало производство химических исследований и открытие ядов.

Проведение исследований на яды, кроме врачебных управ, нередко поручалось и управляющим аптек и держателям вольных аптек. Должности штатных фармацевтов в дореволюционной России, как правило, занимали видные провизоры, имеющие достаточно большой стаж в работе. Лабораторий при врачебных управлениях не было, а потому анализы штатными фармацевтами производились бесконтрольно, в частных лабораториях или в лабораториях других учреждений, которые совсем не были приспособлены для производства судебно-химических, бактериологических, биологических и других исследований.

Получить широкое развитие в условиях царской России судебная химия не могла, но исследования на наличие ядов явились той основой, на которой впоследствии возникла научная судебно-химическая экспертиза. При производстве исследований на наличие ядов накапливался материал, появлялись вопросы, возникала необходимость в обобщении имеющихся фактов и разработке методов изолирования из биоматериала различных ядовитых и сильнодействующих веществ, а также обнаружения и количественного определения их.

В научной постановке вопросов по открытию ядов, создании основ судебной химии и специальных руководств по судебной химии наибольшее участие принимали профессора медицинских факультетов: Московского университета, созданного в 1755 г. по инициативе М. В. Ломоносова, Медико-хирургической академии, возникшей в 1798 г. на базе петровских медико-хирургических школ, Дерптского (Юрьевского, а в настоящее время Тартуского) университета, основанного в 1802 г., и Харьковского университета, существующего с 1805 г.

Сравнительно низкий уровень развития химических наук, в частности аналитической химии, до начала XVIII века не мог способствовать поднятию судебно-химической (в современном понимании вопроса) экспертизы и судебной химии на сколько-нибудь достаточную высоту. Нигде в учебных заведениях не велось и преподавания судебной химии.

В 1808 г. при медицинских факультетах университетов и в Медико-хирургической академии были созданы особые фармацевтические отделения для подготовки фармацевтов и введена фармацевтическая наука в собственном смысле этого слова. Фармация, фармакология, рецептура и токсикология выделились из науки, носившей название «врачебное веществословие» или «материя medica», преподаваемой на медицинских факультетах, и стали самостоятельными дисциплинами. В состав фармации в то время входило и открытие ядов, т. е. судебная химия в современном понимании.

Своей деятельностью в области судебно-химической экспертизы и судебной химии особенно выделились: проф. А. А. Иовский (Московский университет), проф. А. П. Нелюбин, проф. Ю. К. Трапп, проф. А. П. Дианин (Медико-хирургическая академия), проф. Г. Драгендорф (Дерптский университет) и проф. С. П. Дворниченко (Харьковский университет).

Александр Алексеевич Иовский (1796—1857)—воспитанник Московского университета. О нем сохранилось сравнительно мало сведений, но известно, что по окончании в 1816 г. одного, а затем в 1822 г. другого факультета Московского университета он был оставлен в нем. В 1823 г. Иовский получил степень доктора медицины и как талантливый ученый был направлен для усовершенствования своих знаний по химии и фармации за границу, где работал в лабораториях Дэви, Фарадея, Гей-Люссака, Берцелиуса и других европейских ученых. В период 1826—1843 гг. он работал в Московском университете и с 1836—1844 гг. читал на русском языке по составленным им руководствам лекции по общей химии, аналитической химии в приложении к медицине, фармакологии, фармации, рецептуре, токсикологии.

Живой, энергичный, широко образованный человек, горячий патриот, Иовский оказал большое влияние на распространение химических знаний своими руководствами и журналами. В издаваемом в период 1828—1833 гг. Иовским журнале «Вестник естественных наук и медицины» печатались статьи таких крупных деятелей,

¹ См. рефераты докладов 9 й расширенной конференции Ленинградского отделения Всесоюзного научного общества судебных медиков и криминалистов и научной сессии Института судебной медицины Министерства здравоохранения СССР. М., 1955, стр. 6—7.

² Н. В. Попов. Судебная медицина. Медгиз, 1950, стр. 6; М. И. Райский. Судебная медицина. Медгиз, 1953, стр. 9.

как Н. И. Пирогов, К. Лебедев, А. Ловецкий, А. Варвинский, А. Яковлев, А. И. Герцен и др. Как многие передовые ученые России, Повский стремился связать науку с практикой на пользу России и освободить ее от чужеземного влияния.

Большое значение придавал Повский вопросу о влиянии химии на развитие медицинских и фармацевтических наук. В своей речи «О важности химических исследований в кругу науки и искусства» (1827) он говорит о том, что «примеси, подмеси, доброкачественность, худокачественность пищи, питья, воздуха, лекарств, исследование отравлений—все это суть предметы, которые озаряются светом химии». Подобного рода мысли высказывал и гениальный русский ученый М. В. Ломоносов (1711—1765) живший значительно раньше Повского. В известном своем «Слове о пользе химии» Ломоносов подчеркивал: «Медик без довольного познания в химии совершен быть не может, и всех недостатков, всех излишеств и от них происходящих во врачебной науке поползновенный допущения, отвращения и исправления от одной почти химии уповать можно».

В этом отношении русские ученые нередко стояли выше многих западноевропейских ученых. Так, немецкий врач Вильгельм Герман Георг Ремер, написавший первое руководство по судебной химии в 1811 г., утверждает, что «влияние судебной химии на уголовное право и судебную медицину невелико» и что «отвращать действие вредных причин не ее дело», т. е. Ремер не видел в дальнейшем надобности в судебной химии.

А. А. Повскому принадлежит около 40 работ, в том числе несколько руководств. В 1826 г. им написана изданная в 1834 г. книга «Руководство к распознаванию ядов, противоядий и важнейшему определению первых как в организме, так и вне оного посредством химических средств, названных реактивными». Книгу Повского можно рассматривать как попытку оказать химическими сведениями помощь судебно-медицинским экспертам при расследовании последних случаев отравления. Это было первое руководство русского автора по судебной химии. В книге приведен список веществ, встречавшихся в то время в качестве ядов: кислоты, щелочи, некоторые соли ядовитых кислот, например нитраты, а также соединения ртути, мышьяка, меди, свинца, висмута и сурьмы. Описаны признаки отравления и «средства избавления от яда», а также указаны реактивы для открытия ядов. В книге Повского никакого стражения не получила специфика судебно-химических анализов, в ней нет еще и упоминания об изолировании ядовитых веществ из того или иного биологического материала. Весь анализ на наличие ядов по этому руководству сводится к обычному качественному анализу.

С точки зрения изолирования ядовитых веществ значительно больший интерес представляют первые «Правила для руководства судебного врача при исследовании отравления», написанные современником Повского А. И. Нелюбиным и опубликованные в Военно-медицинском журнале в 1824 г.

Александр Петрович Нелюбин (1785—1858) в период 1816—1844 гг. был заведующим кафедрой фармации в Медико-хирургической академии. По образованию он был врачом и фармацевтом и вся его деятельность была совокупностью деятельности врача, фармацевта и химика-аналитика. Нелюбин произвел большое количество анализов, среди которых было очень много анализов на наличие ядовитых и сильнодействующих веществ. Большое значение имели его исследования кавказских минеральных вод.

Опубликованные Нелюбиным «Правила» для руководства судебного врача при исследовании отравлений имеют исключительную ценность, так как они являются как бы конспектом будущей судебной химии. Здесь мы находим определенный судебно-химический подход к реактивам, указания на постановку слепого опыта, на методы изолирования ядовитых веществ и важнейшие реакции на них. Здесь автор впервые в мире высказывает мысль о невозможности обнаружения металлических ядов в пищевых продуктах и трупном материале без разрушения органических веществ, так как вещества металлического характера дают с «белковым» веществом прочные соединения, в которых наличие металла не может быть доказано обычными качественными реакциями. Такой мысли до Нелюбина не высказывал ни создатель первого русского руководства по открытию ядов Повский, ни автор первого немецкого руководства по судебной химии—врач Ремер.

Обосновав теоретически необходимость разрушения органических веществ для обнаружения металлических ядов, Нелюбин здесь же предложил и способ разрушения органических веществ, составляющих объект исследования, нагреванием с азотной кислотой до получения бесцветной жидкости. Спустя 15 лет после выхода в свет этих «Правил», составленных Нелюбиным, известный французский токсиколог Орфила предложил для разрушения органических веществ при исследовании трупного материала на наличие соединений металлов применять азотную кислоту.

В 1851—1852 гг. Нелюбин задумал составить большое руководство по судебной и полицейской химии, но успел написать всего лишь две части из предполагавшихся четырех частей этого руководства. Книга называется «Общая и частная судебно-медицинская и полицейская химия с присовокуплением общей токсикологии или

науки о ядах и противоядных средствах». В книге Нелюбин обобщил свой богатый практический и научный опыт фармацевта и химика аналитика. Много внимания уделил он вопросам изолирования ядовитых и сплывающих веществ, в том числе обнаружению мышьяка при судебнохимических исследованиях. Вопросы о способах обнаружения мышьяка, как известно, в то время интересовали всех фармацевтов, занимавшихся судебнохимическими исследованиями. Нелюбин предлагал даже свой собственный метод открытия мышьяка, основанный на восстановлении мышьяка и доказательстве получающегося мышьяковистого водорода.



А. П. Нелюбин.

Как и Новский, Нелюбин признавал большое влияние химии на медицину и в частности судебной химии на судебную медицину. Определяя задачи судебнохимической и полицейской химии, он подчеркивал: «Важность этой науки и влияние ее на судебную медицину очевидны. Она, с одной стороны, дает возможность судебному врачу открыть обман или преступления, а самому правосудию преследовать виновных по правилам законов, а с другой стороны, судебная химия удерживает злонамеренных людей от преступления, и в этом случае она оказывает нравственное влияние на общественный быт и сохранение народного здоровья».

В те годы, когда Нелюбин писал руководство, в России была утверждена ученая степень магистра фармации (1845), для получения которой было необходимо сдать экзамены и публично защитить диссертацию. В испытании на степень магистра фармации значилась «химия» преимущественно в предметах, находящихся в связи с фармацией и судебной химией. При испытании, кроме того, было необходимо «сделать два исследования и разложения: химическое и судебнохимическое, сопровождая их удовлетворительными пояснениями»

Защита диссертаций на соискание ученой степени магистра происходила в то время в Московском университете и в Медико-хирургической академии, а позднее и в Дерптском университете. При выборе тем диссертаций большим успехом пользовались темы судебнохимические. Для подтверждения этого достаточно указать, что в период с 1845 по 1917 г. на медицинском факультете Московского университета, в Медико-хирургической академии и в Дерптском университете было защищено не менее 65 диссертаций на судебнохимические темы. В 1848 г. К. Лейнардом в Медико-хирургической академии была защищена на соискание ученой степени магистра фармации первая диссертация на судебнохимическую тему: «О судебнохимическом исследовании ядовитых веществ вообще и мышьяка в особенности». Такие темы на соискание ученой степени магистра фармации и доктора медицины (докторской степени по фармации в России до революции не существовало) затрагивали довольно большой круг вопросов: о методах изолирования и обнаружения солей тяжелых металлов (ртути, висмута, сурьмы, свинца, меди) и мышьяка, изолировании алкалоидов и некоторых лекарственных веществ, имеющих токсикологическое значение. Встречаются также диссертации, посвященные синильной кислоте, хлоралгидрату, фенолу и другим ядовитым веществам. В ряде работ проводится мысль о необходимости обязательно сопровождать обнаружение тех или иных ядовитых веществ количественным определением.

Из магистерских диссертаций на судебнохимические темы интересно отметить защищенную в 1859 г. диссертацию Наке на тему: «Судебная химия», которая была издана в 1874 г. В ней автор, правда, чрезвычайно схематично, излагает вопросы исследования волос, огнестрельного оружия, золы сожженного трупа, вопросы доказательства подделки письма, исследования документов, написанных симпатическими чернилами, доказательство подделки монет и драгоценных сплавов и некоторые другие вопросы.

После смерти проф. Нелюбина в течение 21 года (1856—1877) занимал кафедру фармации его ученик Юлий Карлович Трапп (1814—1908). Работая на этой кафедре, Трапп одновременно производил во врачебной управе многочисленные судебнохимические анализы для определения отравления, фальшивых подписей и подлогов документов, исследовал чернильные пятна, обугленные ассигнации и пр. В 1863 г. Траппом была написана книга «Руководство для первых пособий при отравлении и для химического исследования ядов» и в 1877 г. «Наставление к судебнохимическому исследованию». Следует отметить еще одного крупного судебнохимического эксперта, профессора Медико-хирургической академии Александра Павловича Дянина (1851—1918), который был воспитанником Медико-хирургической академии, учеником и преемником по кафедре А. П. Бородин (1834—1887)—талантливого химика и выдающегося русского композитора. Дянин защитил диссертацию на степень магистра фармации в 1879—1880 г., а докторскую—в 1899 г. Педагогическая деятельность Дянина в академии продолжалась более 30 лет. Одновременно он работал в медицинском департаменте Министерства внутренних дел в качестве судебнохимического эксперта и за 30 лет своей работы произвел около 5000 анализов. В 1903 г. Дянин получил звание академика Военно-медицинской академии, а в 1904 г.—звание главного судебнохимического эксперта.

Известную роль в развитии судебной химии в России сыграл профессор Дерптского университета Г. Драгендорф (1836—1898), проработавший в России 32 года. Он впервые выделил судебную химию из фармации и читал ее как отдельный предмет. Книга Драгендорфа «Судебнохимическое открытие ядов» выдержала четыре издания.

Отрицательная роль Драгендорфа заключалась в некоторой задержке им русского фармацевтического образования. Большая доля вины за это лежит на царском правительстве, которое слепо преклонялось перед всем западным, заискивало перед ним, создавало в России условия для работы иностранцев, но пренебрежительно относилось ко всему русскому, в частности к русским ученым. Своим рабским преклонением перед Западом царское правительство глушило русскую творческую мысль и тормозило развитие науки и техники в своей стране. Чем иным, как не рабским преклонением перед Западом, можно объяснить, например, издание в Санкт-Петербурге в 1862 г. под редакцией Драгендорфа журнала «Pharmazeutische Zeitschrift für Russland». Характерна была реакция передовой русской интеллигенции на выход этого журнала. Еженедельная газета «Медицинский вестник», издававшаяся под редакцией Я. А. Чистовича, по поводу выхода в России журнала на немецком языке писала: «С 1 мая 1862 г. Петербургское фармацевтическое общество издает специальный фармацевтический журнал „Pharmazeutische Zeitschrift für Russland“. Появление этого журнала восполняет недостаток органа, в котором так нуждались наши фармацевты и вся русская публика. Но вместе с тем вызывает невольное удивление: немецкий журнал, издаваемый в России, предназначается „für Russland“. Шутка это или насмешка над бедной „Russland“? Как она воспользуется этим немецким предложением? Как она будет изучать историю своих собственных учреждений и следить за ходом и развитием их по немецкому журналу, издаваемому в России на немецком языке, и какою злою судьбою обязана она отречься у себя дома от родного языка?».

Небывалые возможности для бурного расцвета науки, искусства и культуры в нашей стране создала победа Великой Октябрьской социалистической революции. Советское государство, строя коммунизм, осуществляя организационную, культурную и хозяйственную деятельность, с помощью суда поддерживает социалистическую законность. Советская судебная медицина, судебная химия и ряд других наук призваны помогать советскому правосудию и социалистической законности. В интересах социалистической законности и развития советского правосудия в СССР была организована судебно-медицинская экспертиза, включенная в систему здравоохранения.

Вскоре после 1917 г. началось создание сети судебно-медицинских лабораторий с судебно-химическими отделениями при них. Позднее были организованы лаборатории также при научно-технических отделах управления милиции, при Народном комиссариате внутренних дел и при Народном комиссариате юстиции. Отдел медицинской экспертизы при Народном комиссариате здравоохранения был организован в 1918 г.; тогда же были учреждены должности судебно-медицинских экспертов и выработано «Положение о правах и обязанностях государственных судебно-медицинских экспертов».

В 1920 г. на химико-фармацевтическом факультете II Московского государственного университета и в Петроградском химико-фармацевтическом институте были созданы первые кафедры судебной химии. Судебная химия вошла в план подготовки специалистов с высшим фармацевтическим образованием.

По положению об аспирантуре при высших учебных заведениях и научно-исследовательских институтах при Московском, Ленинградском и Ташкентском фармацевтических институтах и Научно-исследовательском институте судебной медицины была утверждена аспирантура по судебной химии.

В 1932 г. в Москве на базе Центральной судебно-медицинской лаборатории (организованной в 1924 г.) был создан Государственный научно-исследовательский институт судебной медицины Министерства здравоохранения СССР. Большая заслуга в организации этого института и в развитии научно-исследовательской и научно-практической работы в нем принадлежит профессорам судебной медицины Н. В. Попову и В. И. Прозоровскому. Последний в течение ряда лет успешно возглавляет этот институт.

В области судебной химии Научно-исследовательский институт судебной медицины за 25 лет достиг значительных успехов. Показателями являются свыше 150 научных работ, выполненных сотрудниками судебно-химического отдела института совместно с сотрудниками и аспирантами кафедры судебной химии Московского фармацевтического института по разным вопросам судебной химии, большое количество судебно-химических экспертиз, среди которых немалое место занимают повторные экспертизы, выполненные по заданиям судебно-следственных органов. Судебно-химический отдел принимал участие в комплектовании, подготовке, специализации и усовершенствовании кадров судебных химиков, как практических, так и научных, а также ряда организационных мероприятий по судебно-химической экспертизе.

7 декабря 1934 г. Наркомздравом РСФСР были утверждены согласованные с Прокуратурой РСФСР «Правила судебно-медицинского и судебно-химического исследования вещественных доказательств». Эти правила в 1937 г. были заменены новыми правилами судебно-химической экспертизы вещественных доказательств в судебно-химических отделениях судебно-медицинских лабораторий органов здравоохранения. Последние «Правила» согласованы с Прокуратурой СССР, Министерством внутренних дел СССР и утверждены Министерством здравоохранения СССР.

В 1937 г. при Наркомздраве СССР учреждена должность главного судебно-медицинского эксперта для руководства всей судебно-медицинской и судебно-химической экспертизой в СССР. В 1939 г. Совет Народных Комиссаров СССР вынес постановление № 985 «О мерах укрепления и развития судебно-медицинской экспертизы в СССР» и намечил ряд конкретных мероприятий по ее улучшению. В соответствии с этим постановлением в 1951 г. приказом министра здравоохранения СССР № 643 утверждены штатные нормативы медицинского персонала бюро судебно-медицинской экспертизы. В 1953 г. утверждено «Положение о бюро судебно-медицинской экспертизы» (приказ по Министерству здравоохранения СССР № 115 от 29 января).

В 1952 г. издана «Инструкция о производстве судебно-медицинской экспертизы в СССР», согласованная с Прокуратурой СССР, Министерством юстиции СССР и Министерством государственной безопасности СССР. В 1954 г. в приказе по Министерству здравоохранения СССР № 249 от 4 мая 1954 г. «Об упорядочении работы по подбору и расстановке кадров аптечных работников» указано, что должности судебных химиков замещаются лицами с высшим фармацевтическим образованием.

Центрами научной мысли в области судебной химии в СССР являются Научно-исследовательский институт судебной медицины Министерства здравоохранения СССР и кафедры судебной химии фармацевтических институтов и фармацевтических факультетов медицинских институтов. Ряд работ и диссертаций, посвященных вопросам судебной химии, выполнен практическими судебными химиками — работниками лабораторий различных городов

Первая диссертация по судебной химии за советский период защищена в 1935 г. За период с 1935 по 1957 г. защищено еще 30 диссертаций.

Диссертации советских судебных химиков охватывают различные вопросы. Большинство их относится к изолированию, обнаружению и определению ядовитых и сильнодействующих веществ в судебнохимическом материале биологического происхождения. Многие вещества, интересующие судебных химиков, изучаются в судебнохимическом отношении впервые. Сюда можно отнести, например, производные барбитуровой кислоты (веронал, люминал, эвипан, барбамил, тиопентал-натрий), ДДТ, гексахлоран, тетраэтилсвинец, алкалоиды и некоторые другие лекарственные и ядовитые вещества. Углубленной разработке подвергнуты вопросы об изолировании соединений тяжелых металлов: ртути, свинца, цинка, марганца, хрома, а также мышьяка.

В работах и диссертациях советского периода имеется определенная направленность. Используя достижения аналитической химии, авторы широко применяют микрометоды доказательства тех или иных веществ. Дробный метод исследования на наличие ряда веществ нашел отражение в работах А. Ф. Рубцова, А. И. Крыловой, И. А. Павловской. Перспективность хроматографического метода показана в работах Л. М. Провоторовой и Н. А. Горбачевой. Нашли применение также колориметрические методы (В. Т. Позднякова), фотонейфелометрические методы (А. В. Ахутина). По-новому решаются вопросы об изолировании, обнаружении и определении метилового и этилового спиртов (С. Б. Новиков, Е. С. Ковалева и А. И. Гринберг).

Область химико-криминалистического анализа разрабатывается недостаточно и в советский период. Здесь заслуживает упоминания лишь диссертация С. М. Соколова «Сравнительное судебнохимическое исследование бумаги» (М., 1945).

Из ученых, способствовавших развитию судебной химии и совершенствованию судебнохимической экспертизы, следует особенно отметить проф. А. В. Степанова (Москва), проф. Л. Ф. Ильина (Ленинград), проф. И. А. Валяшко (Харьков) и проф. Н. И. Кромера (Пермь).

Проф. Александр Васильевич Степанов (1872—1946)—создатель и руководитель одной из первых кафедр судебной химии (химико-фармацевтический факультет II Московского государственного университета)—был магистром фармации и магистром химии, доктором биологических наук, заслуженным деятелем науки РСФСР. Он принадлежал к московской школе фармацевтов, родоначальником которой являлся воспитанник и профессор Московского университета Н. Э. Лясковский (1816—1871). Из школы Ляковского вышли проф. А. Д. Булыгинский (1838—1907) и проф. А. П. Сабанеев (1843—1923), создавшие впоследствии свои школы. Степанов принадлежал к школе Булыгинского и являлся создателем самобытной школы и основоположником советской судебной химии.

Педагогическая и научная деятельность Степанова протекала главным образом в двух областях: органической и судебной химии. В области судебной химии Степанов работал 45 лет (1901—1946). Как профессор судебной химии он подготовил кадры для работы в области судебной химии в судебнохимических отделениях судебномедицинских лабораторий органов здравоохранения и в области химико-криминалистической экспертизы в органах милиции. Уделяя внимание вопросам предупреждения отравления, Степанов и в педагогическом, и в научном отношении многое сделал для промышленности-санитарной химии, получившей мощное развитие в нашей стране. В настоящее время ученики Степанова, среди которых имеется несколько профессоров [В. Г. Георгиевский, И. А. Преображенский, В. И. Степаненко, М. Д. Швайкова, (А. М. Кузин), успешно работают в созданных им направлениях.

Степанов написал около 100 работ, из них три учебника (по аналитической, органической и судебной химии), выдержавших много изданий. Его учебник по судебной химии, который он написал в 1929 г. для своих учеников, оказался полезным и даже необходимым пособием не только для судебнохимических отделов судебномедицинских лабораторий, но и для лабораторий научно-технических (химико-криминалистических), санитарно-гигиенических, по охране труда и по исследованию пищевых продуктов. Последующие издания руководства по судебной химии Степанова вышли в 1939, 1947 и 1951 гг., причем два последних издания—уже после смерти автора.

Большой известностью пользовалась научно-практическая деятельность Степанова в области судебной химии и смежных с нею областей. Им и его учениками написано свыше 100 работ, из них ряд диссертаций. Степанов принимал деятельное участие в составлении правил судебнохимического исследования и различных методических писем по вопросам судебной химии, производил повторные и сложные экспертизы, принимал меры к предупреждению отравлений.

Немалую роль сыграл Степанов и в организации высшего фармацевтического образования. Он был одним из главных организаторов Московского фармацевтического института, где занимал должность заместителя директора по научной части и декана.

Проф. Лев Федорович Ильин (1872—1937) работал на кафедре фармации Военно-медицинской академии и на кафедре судебной химии Ленинградского фарма-

цевтического института. Он имел степени магистра фармации и химии и доктора медицины и, как проф. А. В. Степанов, был одним из первых заведующих кафедрой судебной химии. Ильин принадлежал к ленинградской школе фармацевтов и является автором краткого исторического очерка кафедры фармации и фармацевтического отделения Военно-медицинской академии, а также автором ряда работ по судебной и фармацевтической химии. Им и его учениками подготовлен ряд судебных химиков, работающих



А. В. Степанов.

в различных местах Советского Союза. Под его руководством выполнено и защищено несколько диссертаций на судебнохимические темы. Как и Степанов, Ильин много работал в области судебной химии практически. Он являлся создателем и руководителем ленинградской судебно-медицинской лаборатории.

Проф. Николай Иванович Кромер (1866—1941)—воспитанник Дерптского фармацевтического института, основатель химико-фармацевтического института в Перми и автор ряда работ по судебной химии.

Проф. Николай Авксентьевич Валяшко (1871—1955), доктор химических и фармацевтических наук, известен своими работами по спектрографии органических соединений. Много внимания Валяшко уделял развитию фармацевтических наук, фармацевтическому образованию и подготовке фармацевтических кадров. В течение 15 лет он был консультантом и руководителем Научно-исследовательского института судебной экспертизы Министерства юстиции СССР и опубликовал ряд работ по судебной химии.

Проф. Сергей Петрович Дворниченко работал в Харькове и написал руководство по судебной химии.

В настоящее время много молодых провизоров работают в качестве судебных химиков, специалистов по санитарно-промышленной химии и другим смежным областям.

Исключительное внимание и условия, созданные для развития науки в СССР, бурно развивающаяся промышленность, возрастающие потребности права и судебной медицины делают все более необходимым поднятие судебнохимической экспертизы и судебной химии на более высокую ступень, использования всех методов и данных, которыми располагает современная химическая и фармацевтическая наука, для успешного разрешения вопросов, стоящих перед органами советского правосудия и советского здравоохранения.

ЛИТЕРАТУРА

- Уголовно-процессуальный кодекс РСФСР. Госюриздат, 1953, 12.
- Акад. А. Я. Вышинский. Теория судебных доказательств в советском праве. Госюриздат, 1950, стр. 273.
- С. А. Дианин и А. Д. Петров. Александр Павлович Дианин (к 100-летию со дня рождения). Материалы по истории отечественной химии. Изд. АН СССР, 1953, стр. 97—104.
- Проф. Н. В. Попов. Учебник судебной медицины. Медгиз, 1946, стр. 431 или: Н. В. Попов. Судебная медицина. Медгиз, 1950, стр. 418.
- М. Д. Швайкова. О возникновении и развитии отечественной судебной химии. Сборник научных работ по судебной медицине и пограничным областям. Медгиз, 1955, стр. 15—19.
- М. Д. Швайкова и А. В. Ахутина. Диссертации отечественных авторов по вопросам судебной химии. Вопросы судебно-медицинской экспертизы. Сб. статей. Госюриздат, 1955. Сообщение 1, стр. 73—82 и сообщение 2, стр. 83—91.
- М. Д. Швайкова. Отечественные руководства и учебники по судебной химии. Аптечное дело, 1956, № 2, стр. 35—37.
- Памяти заслуженного деятеля науки профессора Александра Васильевича Степанова (1872—1946). Аптечное дело, 1956, № 3, стр. 63—64.
- Памяти профессора Николая Авксентьевича Валяшко (1871—1955). Аптечное дело, 1956, № 1, стр. 61—63.
- Из истории первого в СССР Фармацевтического института. Сборник научных трудов Ленинградского фармацевтического института, т. 1, 1947, стр. 3—7.
-

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Раздел I

ОРГАНИЗАЦИЯ СУДЕБНОМЕДИЦИНСКОЙ И СУДЕБНОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ В СССР

Практическая судебномедицинская и судебнохимическая экспертная деятельность осуществляется в СССР специальными учреждениями и специально подготовленными для этой цели лицами, состоящими на государственной службе.

§ 1. СУДЕБНОМЕДИЦИНСКАЯ И СУДЕБНОХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА В ОРГАНАХ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ

Особенно стройную организацию судебномедицинская и судебнохимическая экспертиза получила в СССР в системе здравоохранения. Эта организация с многочисленными специалистами по всем разделам медицинских и фармацевтических дисциплин с мощной сетью административных, научно-практических, научно-исследовательских и высших учебных заведений в состоянии обеспечить все требования, предъявляемые администрацией, прокуратурой и судом к медицине и химии.

Организация судебномедицинской экспертизы в СССР определяется УК и УПК¹ союзных республик, постановлением Совнаркома от 4/VII 1939 г. «О мерах укрепления и развития судебномедицинской экспертизы», рядом других постановлений и распоряжений правительства, а также приказами, положениями, правилами и инструкциями Министерства здравоохранения СССР. Среди последних особое место занимают приказ министра здравоохранения СССР от 14/VII 1951 г. № 643 «О реорганизации судебномедицинской экспертизы краев, АССР, областей и республик в бюро судебномедицинской экспертизы», «Инструкция о производстве судебномедицинской экспертизы» Министерства здравоохранения СССР от 13/XII 1952 г., согласованная с Прокуратурой, Министерством юстиции и Министерством внутренних дел СССР, и «Правила судебнохимической экспертизы вещественных доказательств в судебнохимических отделениях судебномедицинских лабораторий органов здравоохранения» (1957).

Руководство всей судебномедицинской и судебнохимической деятельностью в научно-практическом и организационном отношении в системе здравоохранения в нашей стране осуществляет главный судебномедицинский эксперт Министерства здравоохранения СССР (рис. 1).

В административном отношении он подчиняется непосредственно министру здравоохранения СССР или первому заместителю министра,

¹ УПК — уголовно-процессуальный кодекс.

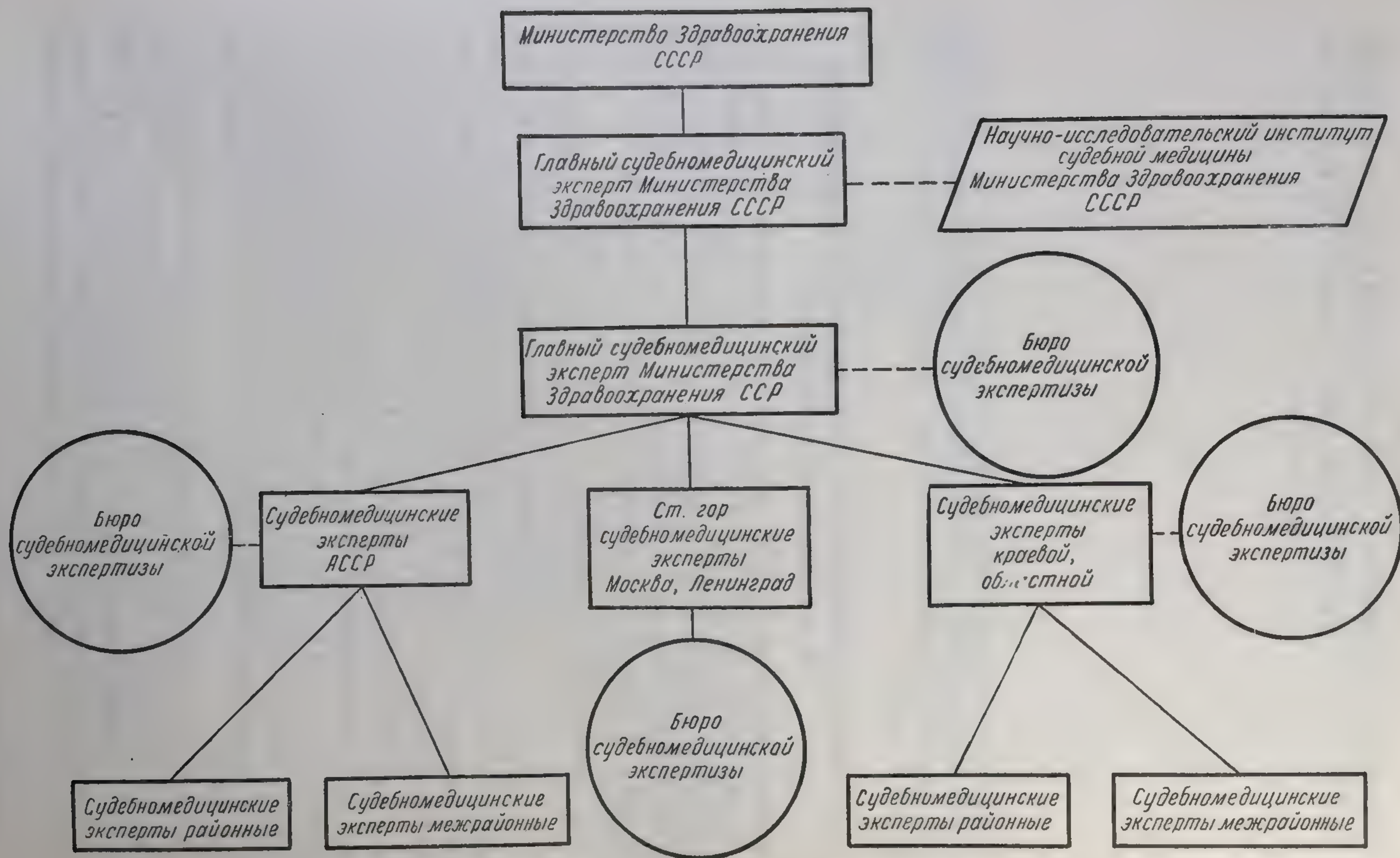


Рис. 1. Схема организации судебно-медицинской и судебно-химической экспертизы в СССР.

а в научно-практическом отношении связан с Научно-исследовательским институтом судебной медицины Министерства здравоохранения СССР.

Главному судебно-медицинскому эксперту Министерства здравоохранения СССР подчинены главные судебно-медицинские эксперты министерств здравоохранения союзных республик, а этим последним — эксперты автономных республик, краевые и областные судебно-медицинские эксперты. Судебно-медицинским экспертам автономных республик, краев или областей подчиняются межрайонные, районные и городские эксперты.

Главные судебно-медицинские эксперты министерств здравоохранения союзных республик, эксперты автономных республик, краевые, областные и старшие городские (Москва, Ленинград) эксперты являются начальниками бюро судебно-медицинской экспертизы. В административно-хозяйственном отношении Бюро судебно-медицинской экспертизы подчинены руководителям соответствующих органов здравоохранения.

§ 2. СТРУКТУРА БЮРО СУДЕБНОМЕДИЦИНСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

Каждое бюро судебно-медицинской экспертизы состоит из нескольких отделов: 1) отдела по судебно-медицинскому освидетельствованию

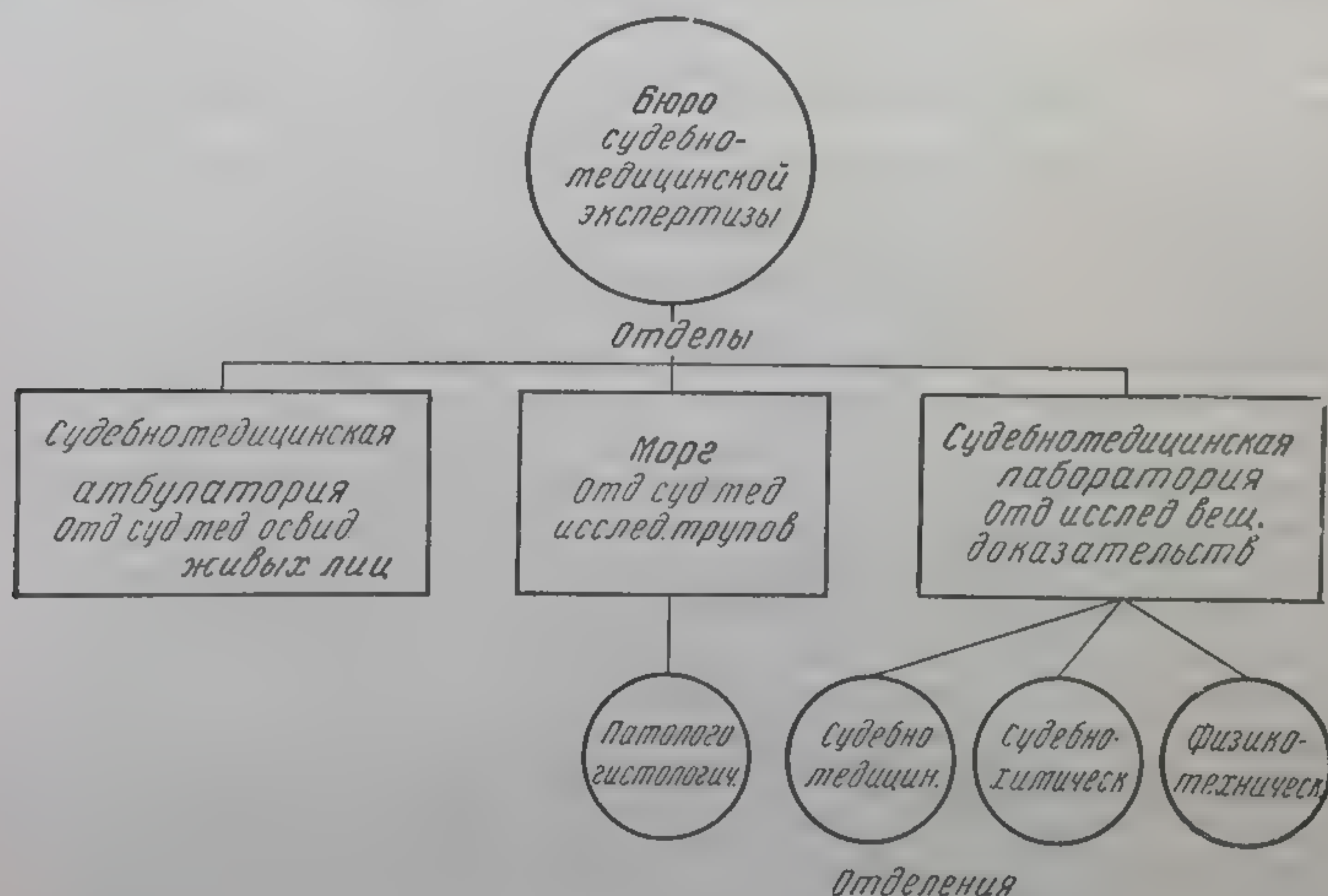


Рис. 2. Схема строения бюро судебно-медицинской экспертизы.

живых лиц или судебно-медицинской амбулатории; 2) отдела по судебно-медицинскому исследованию трупов или морга; 3) отдела по исследованию вещественных доказательств или судебно-медицинской лаборатории. Последний отдел обязательно включает судебно-медицинское отделение, судебнохимическое отделение и физико-техническое отделение (рис. 2).

§ 3. СУДЕБНОХИМИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ СУДЕБНОМЕДИЦИНСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ БЮРО СУДЕБНОМЕДИЦИНСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

а) Помещение и оборудование отделения. Помещение судебнохимического отделения судебномедицинской лаборатории бюро судебномедицинской экспертизы должно состоять не менее чем из 3 комнат: основной аналитической, сероводородной и весовой. Все комнаты оборудуются как лаборатории для химических работ¹. Аналитическая и сероводородная комнаты снабжены вытяжными шкафами с вентиляционными установками в связи с тем, что работа судебного химика связана с постоянным наличием в воздухе лаборатории ядовитых веществ (пары кислот, хлор, окислы азота, сероводород и т. д.). В аналитической комнате также имеются шкафы, соединенные с вентиляционной системой и предназначенные для испарения без нагревания, например, таких растворителей, как хлороформ или этиловый эфир. Кроме того, отделение имеет особое помещение с холодильником для хранения вещественных доказательств, а также помещение для хранения ядовитых и сильнодействующих веществ.

Все комнаты судебнохимического отделения по окончании работы запираются и опечатываются печатью этого отделения и вход в них посторонним лицам запрещается.

б) Судебные химики, их обязанности и права по УПК. Производство судебнохимических анализов поручается судебным химикам, должности которых занимают лица с высшим фармацевтическим образованием² и специальной подготовкой по судебной химии. Общую подготовку по судебной химии они получают в фармацевтических институтах или на фармацевтических факультетах медицинских институтов. Для получения специальной подготовки провизоры, избравшие судебную химию в качестве своей основной специальности, откомандировываются на 4—5 месяцев в Научно-исследовательский институт судебной медицины Министерства здравоохранения СССР или другую хорошо оснащенную и укомплектованную квалифицированными специалистами судебномедицинскую лабораторию (по указанию главного судебномедицинского эксперта Министерства здравоохранения СССР). Усовершенствование судебных химиков проводится на факультете усовершенствования провизоров фармацевтического факультета I Московского ордена Ленина медицинского института имени И. М. Сеченова³.

Все судебные химики в нашей стране являются должностными экспертами. Опыт советской судебномедицинской практики показал, что должностная экспертиза, когда экспертами являются лица, избравшие эту деятельность в качестве своей основной специальности, — наилучшая организационная форма экспертизы. Должностные эксперты (судебные химики, судебномедицинские эксперты и т. д.) опираются на богатый научно-обобщенный опыт производства экспертиз, определенную научно-техническую базу и научно разработанную методику производства необходимых исследований.

Основной обязанностью судебного химика является производство им по предложениям органов дознания, следствия и суда судебнохимических экспертиз. В отдельных случаях (стр. 26) судебнохимические исследования производятся также по поручениям судебномедицинских экспертов и медицинских учреждений.

¹ См. таблицу планово-финансового управления Министерства здравоохранения СССР «Оборудование бюро судебномедицинской экспертизы», 1952.

² Приказ по Министерству здравоохранения СССР № 249 от 4/V 1954 г.

³ Приказ по Министерству здравоохранения СССР № 180 от 21/IV 1955 г.

Порядок назначения и производства судебнохимической, судебно-медицинской, судебнобухгалтерской или какой-либо другой экспертизы, а также права и обязанности экспертов предусмотрены УПК и ГПК¹ союзных республик

Согласно УПК, эксперт может быть вызван в любой стадии предварительного или судебного следствия. Суд или следствие назначает тот или иной вид экспертизы по своему усмотрению в том случае, когда для решения определенных вопросов необходимы «специальные познания в науке, искусстве или ремесле» (ст. 63 УПК РСФСР). Лишь в немногих случаях УПК предусматривает обязательный вызов экспертов.

В примечании к ст. 63 УПК РСФСР говорится: «Вызов экспертов обязателен для установления причин смерти и характера телесных повреждений, а также для определения психического состояния обвиняемого или свидетеля в тех случаях, когда у суда или у следователя по этому поводу возникают сомнения». В частности, по вопросу установления причины смерти наряду с судебномедицинской назначается и судебнохимическая экспертиза по химическому исследованию внутренних органов трупа или других вещественных доказательств.

УПК определяет также обязанности и права эксперта.

Эксперт **о б я з а н** по вызову судебноследственных органов явиться и участвовать в осмотрах и освидетельствованиях и давать заключения. В случае неявки без уважительных причин или в случае отказа от выполнения своих обязанностей без законных оснований эксперт привлекается к уголовной ответственности (ст. 64 УПК РСФСР).

Эксперт **о б я з а н** также давать заключение, строго согласное с обстоятельствами дела и данными тех специальных знаний, для которых он вызван (ст. 170 УПК РСФСР). Например, судебнохимический эксперт обязан по требованию судебноследственных органов исследовать внутренние органы трупа человека на наличие ядовитых веществ и дать заключение о том, какие вещества из группы ядовитых и сильнодействующих при исследовании найдены и какие не найдены. Но если суд или следствие требуют от судебнохимического эксперта определить группу крови, например, обнаруженной на одежде человека, подозреваемого в убийстве, судебный химик в праве отказаться от такого исследования, заявив судебноследственным органам о недостаточной компетентности или специализации в данном вопросе.

Эксперт **и м е е т** **п р а в о**:

1. С разрешения следователя знакомиться с теми обстоятельствами дела, выяснение которых необходимо ему для дачи заключения (ст. 171 УПК РСФСР). Если эксперт находит, что предоставленные ему следователем материалы недостаточны, он составляет акт о невозможности дать заключение (примечание к ст. 171).

2. При наличии нескольких экспертов по одному делу им разрешается для дачи заключения в необходимых случаях совещаться между собой (ст. 173 УПК РСФСР).

УПК считает заключение эксперта важным, но не окончательным доказательством для суда или следствия. УПК сохраняет за судом и следствием право оценивать заключение эксперта по своему внутреннему убеждению, основанному на рассмотрении всех обстоятельств дела (ст. 319). Однако ввиду особого значения и характера заключения эксперта как доказательства закон указывает, что несогласие суда и следствия с экспертизой должно быть подробно мотивировано в приговоре или особом определении суда (ст. 298). УПК стремится обеспечить беспристрастность экспертизы, ее объективность. С этой целью он дает судебноследственным органам право в интересах граждан назначать и отводить экспертов, а также назначать повторную экспертизу в случае признания первой недостаточно ясной или неполной (ст. 174).

В случае требования обвиняемого следователь или суд, помимо избранных ими экспертов, могут вызвать и экспертов, указанных обвиняемым.

В своих правах и обязанностях судебные химики приравниваются к судебно-медицинским экспертам. Одной из таких обязанностей является прохождение ими курсов усовершенствования один раз в течение 5—6 лет².

в) Объекты судебнохимического исследования и вопросы, разрешаемые в судебнохимических отделениях судебномедицинских лабораторий бюро судебномедицинской экспертизы. В качестве вещественных доказательств встречаются, как указывалось выше, разнообразные объекты, прежде всего биологического происхождения: внутренние органы и ткани трупов людей и животных, выделе-

¹ ГПК—гражданский процессуальный кодекс.

² Инструкция о производстве судебномедицинской экспертизы в СССР. 1952, стр. 19.

ния тела человека, волосы, ногти, грязь из-под ногтей, затем одежда, пищевые продукты и напитки, фураж, воздух, земля, посуда, предметы домашнего обихода, остатки лекарственных веществ, инсектофунгицидов и средств дератизации и многие другие, направленные на исследование в связи с рассмотрением дел об отравлении или возможности отравления.

Для оказания быстрой и эффективной помощи отравившемуся медицинскими учреждениями могут быть направлены на судебнохимическое исследование рвотные массы, моча, экскременты, ногти. При рассмотрении дел о покушении на отравление или возможность отравления тем или иным химическим веществом в судебно-медицинские учреждения направляются также остатки пищевых продуктов, напитки, фураж и т. п. Основной задачей судебнохимической экспертизы вещественных доказательств в этих случаях является качественное обнаружение и количественное определение в них ядовитых или сильнодействующих веществ.

При расследовании фактов преступного членовредительства объектами судебнохимического исследования могут оказаться различные порошки, жидкости, части одежды и т. п. для установления наличия в них тех или иных химических веществ или определения идентичности этих веществ с другими веществами, доставленными на исследование.

При подозрении на отравление через посуду последняя служит объектом судебнохимического анализа. Перед судебным химиком в таком случае ставится вопрос о возможности извлечения из посуды веществ, которые могут вредно отразиться на состоянии здоровья (свинец, сурьма).

При медицинских отравлениях объектами исследования нередко являются остатки лекарственных препаратов, в отношении которых решаются вопросы об их подлинности или количестве действующего вещества в них.

При подозрениях на отравление ядовитыми растениями на судебнохимическое исследование могут быть доставлены части растения. Вопросы о возможности отравления частями растений или действующими веществами его решаются самим судебным химиком, судебным химиком совместно с фармакологом или одним фармакологом.

Одежда и белье служат объектами судебнохимического исследования при решении вопросов о природе пятен на ней от каких-либо химических веществ (красители, акрихин, пикриновая кислота, нитрат серебра и т. п.) или следов действия на нее кислот и других веществ.

В прежнее время судебная химия включала в себя также вопросы исследования воздуха промышленных предприятий на присутствие в нем ядовитых или вредных для здоровья веществ и их количественного определения. Хотя в настоящее время эти вопросы выросли в особую область — промышленно-санитарную химию — и получили в нашей стране особенно мощное развитие, судебная химия и промышленно-санитарная химия не потеряли связи между собой, являются смежными дисциплинами и имеют много общего в методах исследования. В отдельных случаях при нарушении правил техники безопасности или охраны труда вопросы о необходимости исследования воздуха промышленных предприятий (а также шахт, колодезев) могут быть поставлены перед судебным химиком и в настоящее время. Провизоры как лица, имеющие и химическую, и биологическую подготовку, успешно разрешают и развивают промышленно-санитарную химию.

Перечислить все объекты и все вопросы, которые могут быть поставлены перед судебным химиком, трудно, некоторые из них трудно даже и предвидеть. Можно лишь отметить, что судебнохимическое исследование оказывает существенную помощь органам следствия, суда, прокуратуры в решении значительной группы возникающих у них вопросов.

Изучение специальной части учебника поможет учащемуся еще более конкретно представить себе, какие именно вопросы и как решаются в судебно-медицинских учреждениях органов здравоохранения.

г) Особенности судебно-химического исследования биоматериала. При производстве судебно-химических исследований биоматериала (внутренние органы трупов, пищевые продукты и т. п.) на наличие ядовитых и сильнодействующих веществ максимально выражены специфические особенности судебно-химического исследования.

Основными особенностями судебно-химического исследования являются следующие:

1. Чрезвычайно большое разнообразие и разнохарактерность объектов судебно-химического исследования.

2. Необходимость изолирования (извлечения) из большого количества исследуемого биологического материала ничтожно малых количеств искомого вещества, которое могло явиться ядом.

3. Необходимость почти всегда исследовать не химически чистые вещества, а смеси их с посторонними веществами, оказывающими то или иное влияние на результаты качественного обнаружения и количественного определения ядовитых и сильнодействующих веществ.

Особенности судебно-химического исследования часто приводят к применению своеобразных методов исследования, так как имеется постоянная опасность ввести ядовитое вещество (например, мышьяк, ртуть) с реактивами или посудой.

Особенностями судебно-химического исследования можно объяснить и те повышенные требования, которые предъявляются к выбору методов изолирования, обнаружения или определения тех или иных химических соединений.

Судебно-химическое исследование чрезвычайно ответственно и требует от судебного химика умения не только изолировать, доказать качественными реакциями и определить количество ядовитого вещества, но и сделать соответствующие выводы, дать правильную оценку полученным результатам судебно-химического анализа и не ввести в заблуждение судебные органы. Судебному химику всегда приходится помнить, что от правильного решения поставленной перед ним задачи в значительной степени зависит установление виновности заподозренных в том или ином преступлении лиц, и в большой степени зависит направление или исход определенной категории дел.

Раздел II

ПОРЯДОК ПРОИЗВОДСТВА СУДЕБНОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ В СУДЕБНОМЕДИЦИНСКИХ УЧРЕЖДЕНИЯХ ОРГАНОВ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ¹

§ 1. ОСНОВАНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СУДЕБНОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

Судебнохимические исследования производятся исключительно по требованиям органов дознания, следствия, суда и прокуратуры.

В тех случаях, когда производство судебнохимического исследования внутренних органов трупов и выделений человека может оказать помощь судебномедицинскому эксперту в составлении им заключения о причине смерти, оно производится по поручению судебномедицинского эксперта. Заключение судебного химика судебномедицинский эксперт оформляет соответствующим образом.

Судебнохимические исследования рвотных масс, мочи, каловых масс, частей одежды, остатков пищевых продуктов, напитков, лекарств могут быть произведены при подозрении на отравления и по направлениям медицинских учреждений. В этих случаях судебномедицинская лаборатория одновременно с передачей заключения в медицинское учреждение направляет акт исследования органам дознания.

Вместе с сопроводительным документом в судебнохимическое отделение судебномедицинской лаборатории направляется ряд других документов, которые могут способствовать составлению плана анализа в лаборатории и наиболее целесообразному выбору методов исследования. К числу таких документов относится постановление органов дознания или следствия о назначении судебнохимической экспертизы вещественных доказательств или определение суда. Без такого документа судебномедицинская лаборатория не может принять вещественных доказательств на исследование. Постановление, в котором излагаются обстоятельства дела, перечисляются подлежащие исследованию предметы и четко формулируются вопросы, требующие разрешения, является основным документом, направляющим тем или иным способом все исследование, ставящим перед судебным химиком те или иные задачи.

Правильному направлению всего судебнохимического исследования служат и другие документы, сопровождающие вещественные доказательства в судебномедицинскую лабораторию. Имеют также определенное значение протокол осмотра и изъятия вещественных доказательств, акт судебномедицинского исследования трупа и история болезни.

Имели место случаи, когда только наличие этих документов позволило судебному химику применить особую методику исследования или

¹ Порядок производства предусмотрен Правилами судебнохимической экспертизы вещественных доказательств в судебнохимических отделениях судебномедицинских лабораторий органов здравоохранения (1957).

расширить границы судебнохимического анализа и тем самым помочь органам дознания, следствия и суда.

Из многочисленных практических примеров можно привести один, когда судебнохимическим исследованием детской одежды, загрязненной каким-то желтым веществом, и грязи из-под ногтей 2 детей удалось с положительным результатом произвести исследование на наличие пара-нитроанилина, как правило, не входящего в круг судебнохимического исследования. Правильному направлению судебнохимического анализа помог следователь, сообщивший, что порошок, которым, по его предположению, была испачкана одежда детей, был принесен матерью этих детей с производства с целью окрасить шелковую блузку, а дети, напудрившиеся этим порошком, через несколько минут стали «черными».

Согласно советским правилам, судебномедицинская лаборатория имеет право запросить недостающие документы, если они не присланы, и даже задержать производство исследования.

Причина высоких требований к оформлению направления на экспертизу лежит в исключительной ценности вещественных доказательств для органов дознания, следствия и суда, часто в неповторимости их.

В то же время, если органы дознания, следствия или суда недостаточно обеспечили правильное направление исследования, не сформулировали четко своих вопросов, возможно непроизводительное израсходование ценных вещественных доказательств.

Проф. А. В. Степанов в первом издании своего руководства по судебной химии приводит пример, когда следователь направил судебному химику на анализ воду с предложением «произвести анализ». Химик добросовестно исследовал воду на наличие ядовитых веществ, а также загрязнений, израсходовал вещественное доказательство, но не мог предугадать вопроса следователя: «Не содержит ли вода следов крови».

§ 2. ОБЩИЕ ПРАВИЛА ПРОВЕДЕНИЯ СУДЕБНОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Из сущности, важности и специфики судебнохимического исследования, разнообразия и свойств объектов судебнохимического анализа вытекают некоторые общие правила судебнохимического исследования.

1. У судебного химика должна быть твердая уверенность в том, что исследуемый объект является тем самым, который был направлен на анализ с данными сопроводительными документами и что по пути в лабораторию объект не испытал никаких изменений, за исключением естественных процессов, происходящих в большинстве объектов судебнохимического исследования (трупный материал и другие объекты биологического происхождения).

а) Перед началом любого судебнохимического анализа судебный химик прежде всего должен подробно ознакомиться с документами, представленными по делу, тщательно сверить надписи на банках и укупорках с данными, указанными в сопроводительных документах, проверить целостность укупорки и печатей и соответствие надписей на печатях тем, что указаны в сопроводительных документах.

б) После этого необходимо произвести наружный осмотр упаковки, а затем осмотреть объекты исследования. При вскрытии последних судебный химик должен соблюдать осторожность, чтобы не повредить тару объектов, не запестить в объект части печати и упаковки, не утратить объекты исследования. Все свои наблюдения, полученные при осмотре вещественных доказательств и при дальнейшем исследовании их, судебный химик подробно записывает в рабочий журнал.

в) Содержимое каждой укупорки необходимо также подробно описать и взвесить (при твердых объектах) или измерить (при жидких объектах). При описании отмечается: внешний вид объекта, морфологический состав, цвет, запах, консервирование объекта, наличие посторонних включений с их характеристикой (кристаллы, семена, части растения и т. д.). Последние отбираются и исследуются отдельно или в случае необходимости направляются специалисту другой области (например, фармакогносту). При наличии консервирования объекта исследования чистым спиртом (что допускается, за исключением тех случаев, когда вопрос ставится о производстве судебнохимического исследования на наличие спиртов и нитритов) в лабораторию должна быть доставлена контрольная проба спирта в таком количестве, которое было употреблено для консервирования. В случае неприсылки контрольной пробы консерванта или использования недопустимого способа консервирования, например глицерином, формалином, фено-

лом и другими веществами, необходимо в акте судебнохимической экспертизы отметить неправильность консервирования и возможность влияния его на результаты экспертизы.

2. После ознакомления с документами, сопровождающими вещественные доказательства в лабораторию, их регистрации, осмотра, описания и наблюдения объектов исследования, производства предварительных проб судебный химик обязан составить точный и подробный план исследования. В случае наличия указаний на цель судебнохимической экспертизы вещественных доказательств судебный химик в первую очередь производит исследования на упомянутые в документах вещества. Однако нередко из материалов дела, наружного осмотра объекта, предварительных проб и предварительных данных вытекает необходимость расширить исследование, что также входит в обязанность судебного химика.

3. Судебнохимическая экспертиза вещественных доказательств должна быть начата в день их поступления вследствие возможности разложения некоторых химических веществ (синильная кислота, атропин, кокаин и др.) в процессе хранения объекта. В рабочем и регистрационном журнале отмечается дата поступления вещественных доказательств в лабораторию и дата начала и окончания судебнохимического исследования.

4. Для производства судебнохимической экспертизы расходуется лишь часть доставленного материала, например $\frac{1}{3}$ его (по весу). Вторая часть материала может быть израсходована (в случае необходимости) для поверочного исследования или количественного определения самим судебным химиком. Последняя часть отсылается учреждению, направившему материал на судебнохимическое исследование, или хранится в соответствии с приказом по Министерству здравоохранения СССР № 774.

При доставке в лабораторию малых количеств материала (например, до 100 г внутренних органов трупа) судебный химик имеет право израсходовать его полностью, о чем ставит в известность лицо, направившее материал в лабораторию¹.

При подозрении на отравление в случае доставки на анализ биоматериала исследуются в отдельности: 1) желудок с содержимым; 2) тонкий кишечник с содержимым; 3) печень с желчным пузырем; 4) почка с мочой; 5) толстый кишечник; 6) легкие, селезенка, сердце и кровь; 7) головной мозг и часть спинного мозга.

В ряде случаев при исследованиях возможно объединение биоматериала в два анализа: 1) органов желудочно-кишечного тракта; 2) паренхиматозных органов.

5. Судебнохимическая экспертиза по одному делу от начала до конца выполняется одним судебным химиком, которому поручено ее выполнение и за которую он несет ответственность. При этом все основные операции, связанные с изолированием тех или иных веществ, качественным обнаружением и количественным определением их, судебный химик выполняет лично.

6. Каждое судебнохимическое исследование ведется как количественное исследование, в которое оно и может быть превращено в любой стадии анализа. Объекты для всех исследований берутся по весу, а получаемые при анализе дистилляты, фильтраты и т. д. измеряются.

7. При выборе методов изолирования различных химических веществ из объектов исследования биологического происхождения и методов количественного определения судебный химик должен выбрать те, которые проверены и достаточно изучены на судебнохимическом материале, в силу чего могут служить убедительным доказательством наличия тех или иных веществ. К судебнохимическому исследованию судебный химик должен применять только те методы и реакции, с которыми он познакомился ранее, овладел ими, знает все условия их производства, может учесть все ошибки, которые могут возникнуть при их применении, так как на судебнохимическом исследовании нельзя учиться, а можно применить к нему только изученное.

Везде, где только это можно, необходимо производить несколько различных реакций, чтобы совпадение их результатов исключало возможность ошибки.

Немалую помощь в выборе методов изолирования, обнаружения и определения ряда химических веществ могут оказать методические письма, издаваемые Главной судебно-медицинской экспертизой Министерства здравоохранения СССР, так как они составляются после всесторонней проверки метода на судебнохимическом материале.

Желательно при выборе методов обнаружения химических веществ особенно останавливать выбор на тех реакциях, продукты которых могли бы сохраниться для представления их органам дознания, следствия и суда в качестве corpus delicti (вещи или иной реакции сопоставить с результатами реакции, проведенной с заведомо известным веществом (слепой опыт).

8. При положительных результатах судебнохимического исследования на наличие атропина, стрихнина, никотина и некоторых других веществ, химические реакции

¹ Об органах, посылаемых на судебнохимическое исследование, см. «Правила судебно-медицинского исследования трупов».

обнаружения которых недостаточно специфичны, исследование дополняется фармакологическим испытанием на животных. Последнее в простейших случаях, как, например, нанесение вещества на спинку лягушки при подозрении на стрихнин или никотин, введение в глаз кошки вещества при подозрении на атропин, производится судебным химиком, а в более сложных—направляется фармакологу.

9. Количественное определение производится во всех случаях, когда это возможно и когда имеются соответствующие методики определений. Количества найденных веществ относятся к 100 г взятой для анализа навески объекта и выражаются в весовых единицах.

10. Обо всех проделанных операциях, реакциях, итогах наблюдений ведется подробная запись в рабочем журнале судебного химика. Здесь же записываются все данные и расчеты, связанные с количественными определениями. Судебный химик не имеет права держать что-либо в своей памяти, записывать данные и расчеты по судебнохимическому исследованию на отдельных листах бумаги и обязан по требованию суда или при каких-либо сомнениях в правильности произведенного исследования представить не только акт судебнохимической экспертизы, написанный на основании записей в рабочем журнале, но и журнал со всеми черновыми записями в нем.

11. С момента получения вещественных доказательств на судебном химике лежит ответственность за охрану их:

а) От преступных посягательств на них со стороны лиц, заинтересованных в подмене объектов исследования, уничтожении их, введении в них каких-либо ядовитых или сильнодействующих веществ. Для предотвращения таких случаев судебно-медицинская лаборатория, в частности судебнохимическое отделение по окончании в нем работ, обязательно запирается и опечатывается судебным химиком. В лаборатории, где производится судебнохимическое исследование, не имеют права находиться посторонние лица и не должны производиться работы с ядовитыми и сильнодействующими веществами. Вещественные доказательства на протяжении всего времени исследования также находятся в запечатом помещении. По окончании производства экспертизы с вещественными доказательствами поступают, согласно правилам хранения и уничтожения вещественных доказательств в судебно-медицинских лабораториях¹.

б) От попадания в объекты исследования искомым веществ с частями печати или укупорки, с реактивами или посудой. Для предотвращения попадания искомым веществ со стороны необходимо острожно вскрывать пакеты и укупорки с вещественными доказательствами и предъявлять особые требования к реактивам, употребляемым в судебнохимическом анализе, и к химической посуде. Химик, не полагаясь на обслуживающий персонал, при пользовании химической посудой и приборами для производства судебнохимического анализа должен обязательно лично убедиться в их чистоте. Это особенно важно в связи с тем, что в подавляющем большинстве случаев судебному химику приходится обнаруживать микроколичества тех или иных искомым веществ и применять микро- и полумикрометоды анализа.

в) От смещения различных объектов исследования между собой. Во избежание смешений желательно, чтобы судебный химик одновременно производил лишь один, максимум два анализа. В последнем случае необходимо не группировать рядом одинаковые операции, относящиеся к различным анализам. Во избежание возможных ошибок вследствие перепутывания объектов необходимо на всех чашках, колбах, стаканах делать соответствующие надписи (например, ставить номер экспертизы).

12. Несмотря на то, что всегда нужно стремиться не задерживать результаты судебнохимической экспертизы, важно помнить, что излишняя поспешность может принести непоправимый вред и направить по ложному пути все следствие. Отсюда вытекает необходимость тщательно обдумать результаты судебнохимического исследования, просмотреть, где это необходимо, соответствующую литературу, дать оценку тем или иным реакциям, иногда даже произвести повторное исследование прежде, чем будет дано заключение по судебнохимическому анализу.

§ 3. ДОКУМЕНТАЦИЯ СУДЕБНОХИМИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ

Поступающие в судебнохимическое отделение судебно-медицинской лаборатории вещественные доказательства и документы к ним прежде всего регистрируются по определенной форме, предусмотренной правилами судебнохимического исследования.

¹ Приказ по Министерству здравоохранения СССР № 774 от 13/IX 1950 г., приложение № 2.

а) Р е г и с т р а ц и я производится в специальной книге, листы которой пронумерованы, а сама книга прошнурована, опечатана печатью бюро судебно-медицинской экспертизы и подписана начальником бюро.

Регистрационная книга помогает судебному химику быстро ориентироваться в ответах на запросы по экспертизам, а также составлять отчеты.

б) Каждая экспертиза заканчивается составлением акта судебно-химической экспертизы. Основным материалом для составления акта является р а б о ч и й ж у р н а л судебного химика, в котором ежедневно производятся все записи, связанные с исследованием тех или иных вещественных доказательств (навеска вещества для того или иного вида исследования, основные операции, результаты качественных реакций, данные количественных определений, расчеты и т. д.).

Р а б о ч и й ж у р н а л, как и регистрационная книга экспертиз в отделении, представляет собой пронумерованную, прошнурованную, опечатанную печатью бюро судебно-медицинской экспертизы и подписанную начальником этого бюро книгу. Он выдается каждому судебному химику под расписку, а по использовании сдается на хранение в канцелярию бюро. Все записи, связанные с осмотром вещественных доказательств и производством судебно-химического исследования, производятся только в этом журнале; недопустимо делать их на каких-либо отдельных листах, в черновиках и т. п.

в) Юридическим документом произведенной судебно-химической экспертизы является акт судебно-химической экспертизы. Акт пишется в актовой книге, оформленной так же, как книга регистрации или рабочий журнал, выдаваемой каждому судебному химику.

Акт составляется по определенной форме. Он имеет заголовок: «Акт № ... судебно-химической экспертизы вещественных доказательств по делу о...»¹ и состоит из трех частей: введения, описательной части и заключения. Введение и описательная часть составляют протокол экспертизы. В описательную часть входят разделы: «Наружный осмотр» и «Химическое исследование» (там, где это необходимо, химическому исследованию предшествует «Исследование под микроскопом»).

Во введении указывается:

- 1) время (начало и окончание) производства экспертизы;
- 2) основание для производства экспертизы (постановление о назначении судебно-химической экспертизы с указанием фамилии следователя и даты), номер и дата сопроводительного документа;
- 3) место производства экспертизы (название судебно-медицинской лаборатории);
- 4) кем выполнена экспертиза (фамилия и инициалы судебного химика);
- 5) какие вещественные доказательства и по какому делу подверглись экспертизе;
- 6) цель экспертизы или вопросы, поставленные на разрешение экспертизы (последние приводятся дословно, в изложении представителей следственных и судебных органов).
- 7) под заголовком «Обстоятельства дела» кратко излагается содержание материалов дела.

¹ Если судебно-химическое исследование производится по поручению судебно-медицинского эксперта или медицинского учреждения, а не следственных органов, то по окончании его составляется «Акт № ... судебно-химического исследования».

В разделе «Наружный осмотр» подробно описываются вещественные доказательства, их упаковка, надписи на банках, склянках, ящиках, коробках, морфологический состав объектов, их вес, цвет, запах, реакция на лакмус и другие индикаторы, консервирование.

В разделе «Химическое исследование» дается подробное описание примененных методов, техники исследования вещественных доказательств и результатов исследований.

При описании «Химического исследования» отмечается количество объекта, израсходованное на каждую операцию. Подробно описывается весь ход судебнохимического анализа: методы изолирования и обнаружения ядовитых и сильнодействующих веществ и наблюдавшиеся при этом явления (цвет, осадок, образование кристаллов и т. д.). Описывая результаты исследования, судебный химик не должен в акте судебнохимической экспертизы допускать выражений: «Получалась положительная реакция», «результат реакции отрицательный», «испытание соляной кислотой показало наличие солей серебра» и т. д., а также не должен ссылаться на автора того или иного метода, приводить формулы и уравнения реакций. Количественное определение ядовитых и сильнодействующих веществ должно быть описано в акте судебнохимической экспертизы так, чтобы описанная методика и расчет давали возможность судить о правильности определения.

В заключении на основании описания судебнохимического исследования сначала перечисляются найденные вещества с указанием их количеств, затем не найденные вещества и, наконец, по пунктам приводятся ответы на вопросы (в пределах компетенции судебного химика), поставленные органами дознания, следствия и суда.

На вопросы, лежащие вне компетенции судебного химика, ответ в заключении акта судебнохимической экспертизы не дается. В сопроводительном документе к акту судебнохимической экспертизы в таких случаях перечисляются эти вопросы и указывается (по возможности), в компетенции какого специалиста могут находиться ответы на них.

Акт судебнохимической экспертизы вещественных доказательств обозначается порядковым номером, проставляемым в заголовке, и подписывается судебным химиком, производившим экспертизу. Копия этого акта и сопроводительный документ к нему направляются по окончании исследования учреждению или лицу, пославшему вещественные доказательства в лабораторию для исследования.

Следственным и судебным органам представляется полный акт судебнохимической экспертизы вещественных доказательств.

Пользование для составления актов судебнохимической экспертизы вещественных доказательств заранее заготовленными бланками, например анкетного типа, категорически запрещено.

Необходимо всегда помнить о той большой ответственности, которую судебный химик несет за ответы в акте судебнохимической экспертизы. Неосторожное, недостаточно точно сказанное экспертом слово может повести к неправильному направлению дела и вместо помощи обвиняемому, органам дознания, суда, следствия или медицинскому учреждению принести непоправимый или трудно исправимый вред.

Проф. А. В. Степанов совершенно справедливо указывает, что «всякое судебнохимическое исследование является по существу научным исследованием и отличается от него только меньшей широтой заключения, касающегося лишь отдельного частного случая».

Заключение по акту судебнохимической экспертизы является поэтому научным выводом по поставленным перед судебным химиком вопро-

сам и требует от него применения всех его теоретических знаний, практического опыта, умения строго обсудить и убедительно обосновать полученные при проведении экспертизы данные.

В акте судебнохимической экспертизы и заключении материал исследования должен быть изложен судебным химиком с предельной ясностью, чтобы второе лицо, которому может быть поручена проверка результатов первого исследования экспериментальным путем, а также и по материалам дела (повторная экспертиза), идя указанным в акте экспертизы путем, могло бы прийти к тем же выводам.

Акт должен быть написан аккуратно, все исправления, вписанные и зачеркнутые места должны быть оговорены и скреплены подписью судебного химика. К акту судебнохимической экспертизы по возможности должны быть приложены постоянные препараты или микрофотографии полученных кристаллов, налетов (например, в трубке Марша), продуктов реакций (например, берлинской лазури), подтверждающих правильность выводов судебного химика.

§ 4. ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ

СУДЕБНОХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Заключение судебного химика, как и любого эксперта, не обязательно для суда или следствия и потому является для судебноследственных органов (и судебномедицинского эксперта) лишь научным методом, способствующим более правильному и более объективному разрешению возникших перед ними вопросов. Если с этой точки зрения рассматривать судебнохимическую экспертизу, особенно биологического материала, то отрицательный результат исследования не всегда указывает на отсутствие тех или иных ядовитых веществ, например, в трупном материале. При помощи судебнохимического исследования можно находить в биоматериале лишь следы остатков ядовитого вещества, введенного в организм. Часть вещества может распределиться по всем органам и ускользнуть от внимания исследователя, часть его может оказаться выведенной из организма, например, с мочой, рвотой, экскрементами. Часть вещества может быть разрушена, подвергнута превращениям или может вступить во взаимодействие с различными веществами организма. Наконец, часть вещества может оказаться необнаруженной в связи с недостаточно чувствительными реакциями, применяемыми при данном методе исследования. Многие вещества до настоящего времени еще не обнаруживаются химическими методами, например бактериальные токсины, и ряд органических химических соединений, например пенициллины.

Если анализ показал присутствие какого-либо ядовитого вещества, то оно могло попасть в организм и не в качестве яда, а в виде лекарства (мышьяк, морфин, стрихнин и др.), могло быть внесено в объект исследования случайно (например, мышьяк из земли кладбища при исследовании органов эксгумированного трупа). Наконец, при применении особенно чувствительных методов судебнохимическим исследованием могут быть обнаружены вещества, являющиеся продуктами белкового распада или находящиеся в объекте исследования в качестве естественно содержащихся элементов (цинк, марганец и др.). В силу этого производство судебнохимических исследований, особенно биоматериалов, требует серьезной теоретической и практической подготовки специалиста в области судебной химии, с одной стороны, и знания границ этого вида исследований со стороны органов дознания, следствия и суда — с другой.

§ 5. ХРАНЕНИЕ ДОКУМЕНТОВ И ВЕЩЕСТВЕННЫХ ДОКАЗАТЕЛЬСТВ В СУДЕБНОХИМИЧЕСКОМ ОТДЕЛЕНИИ

Документы, сопровождающие вещественные доказательства в лабораторию, хранятся в отделении до окончания исследования в сейфе или запирающемся шкафу, которые опечатываются по окончании работы.

Вещественные доказательства в процессе производства исследования сохраняются в шкафу, а скоропортящиеся — в комнатном холодильнике, которые запираются и опечатываются.

По окончании исследования документы вместе с актом судебнохимической экспертизы и сопроводительным документом передаются в бюро судебномедицинской экспертизы.

С вещественными доказательствами поступают, согласно правилам хранения и уничтожения вещественных доказательств в судебнохимических лабораториях (приложение № 2 к приказу по Министерству здравоохранения СССР № 774 от 13/IX 1950 г.).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Уголовно-процессуальный кодекс РСФСР. Госюриздат, 1953.
 2. Правила судебнохимической экспертизы вещественных доказательств в судебнохимических отделениях судебнохимических лабораторий органов здравоохранения. М., 1957.
 3. Инструкция о производстве судебнохимической экспертизы в СССР. М., 1952.
-

Раздел III

РЕАКТИВЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В СУДЕБНОХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ, И ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К НИМ

Одним из общих правил судебнохимического исследования является охрана объектов исследования от введения в них ядовитых, сильнодействующих или каких-либо других химических веществ, вопрос об анализе на наличие которых ставится перед химиком-экспертом.

Производство судебнохимического анализа является одной из ответственных задач химика-эксперта, поэтому ему всегда приходится учитывать возможность влияния на результаты анализа примесей, содержащихся как в реактивах, так и в химической посуде, приборах и аппаратах, применяемых им в процессе производства анализа. Если чистоту химической посуды (пробирки, стаканы, колбы, холодильники, фарфоровые чашки¹ и т. д.) эксперт в большинстве случаев без особого труда может проверить, а в случае нужды тщательно сам вымыть ее, то с реактивами дело обстоит значительно сложнее.

Промышленностью выпускаются реактивы квалификации: «чистый» (ч.), «чистый для анализа» (ч. д. а.) и «химически чистый» (х. ч.). Все они содержат в своем составе те или иные примеси. Наименьшее количество примесей содержат реактивы квалификации «х. ч.». Однако и эти реактивы могут в ряде случаев содержать такие вещества, как соединения мышьяка, свинца и т. п., и в таких количествах, которые могут повлиять на результат судебнохимического анализа. В силу этого в судебнохимическом анализе, особенно при исследовании на наличие ядовитых или сильнодействующих веществ, применяются реактивы квалификации «судебнохимически чистый». Так как промышленностью, как правило, такие реактивы не выпускаются совсем или выпускаются крайне редко, судебный химик обязан всегда лично убедиться в чистоте применяемых им для анализа реактивов, в ряде случаев подвергнуть их очистке или даже получить в лаборатории реактив нужной ему степени чистоты.

Все указания на таре «чистый», «чистый для анализа» «химически чистый» и даже «для судебнохимических целей» являются для химика-эксперта лишь предварительными и имеют ориентировочный характер.

Что же представляют собой «судебнохимически чистые реактивы» и какие принципы положены в основу определения «судебнохимически чистый реактив»?

Под судебнохимически чистыми реактивами в судебной химии понимаются реактивы, не содержащие в своем составе в качестве примесей тех веществ и в таких количествах, которые судебный химик будет отыскивать с их помощью в исследуемом материале. При этом необходимо соблюдение двух основных условий: 1) исследование реактива должно производиться в таких количествах, которые максимально расходуются

¹ Фарфоровая посуда вследствие наличия в ней трещин представляет некоторые трудности в очистке от загрязнений, что всегда приходится иметь в виду судебному химику.

в процессе судебнохимического анализа; 2) при применении к исследуемому реактиву тех способов обнаружения искоемых веществ, которые в дальнейшем будут употреблены в ходе судебнохимического анализа.

Возьмем в качестве примера серную кислоту: для изолирования с ее помощью с целью дальнейшего обнаружения и определения, например мышьяка в объектах биологического происхождения (внутренние органы трупа, моча, кровь, пищевые продукты и др.) при судебнохимическом анализе максимально может быть израсходовано до 100 мл концентрированной серной кислоты. Мышьяк в вещественных доказательствах обычно обнаруживается чувствительным способом Марша. Следовательно, для того, чтобы квалифицировать серную кислоту как «судебнохимически чистую» по отношению к мышьяку, необходимо исследовать не менее 100 мл ее по методу Марша. Хотя такая серная кислота в зависимости от способа производства и могла содержать какие-то минимальные количества мышьяка, но этот мышьяк не обнаруживается по ходу судебнохимического анализа, она может удовлетворить требованиям судебнохимического исследования, так как содержащийся в ней мышьяк не окажет влияния на его результат. Если эта же серная кислота будет в судебнохимическом анализе применяться для других целей, например для обнаружения азотной кислоты, то она должна быть подвергнута предварительному исследованию и на отсутствие в ней азотной кислоты в тех количествах, при тех условиях и теми реакциями, которые в дальнейшем будут применены при судебнохимическом анализе.

Высокие требования, предъявляемые к реактивам в судебнохимическом анализе, в значительной степени могут быть объяснены фактами расходования больших количеств реактивов на производство исследования и применением чувствительных методов и реакций обнаружения тех или иных веществ в судебнохимическом материале.

Исключить возможность внесения тех или иных химических веществ в объект судебнохимического исследования в ряде случаев можно путем постановки так называемого **слепого опыта**. Под слепым опытом подразумевается такой опыт, когда параллельно судебнохимическому исследованию проводится исследование при тех же условиях, теми же точно способами и в тех же точно количествах, что и судебнохимическое исследование, всех реактивов, применяемых в анализе. Разница между двумя параллельными опытами (судебнохимическое исследование и слепой опыт) заключается здесь только в том, что в одном опыте реактивы добавляются к исследуемому материалу, а в другом — этот исследуемый материал отсутствует, и все химические операции производятся лишь с реактивами.

Постановка слепого опыта всегда необходима и целесообразна в случаях производства нового для данной судебнохимической лаборатории анализа. Она требует затраты значительных количеств реактивов и рабочего времени судебного химика. Постановка слепого опыта совершенно необходима также при проведении судебнохимического анализа в лабораториях, для которых такие анализы не являются обычными (например, какая-либо аналитическая, но не судебнохимическая лаборатория¹). В подавляющем большинстве случаев при наличии в лаборатории проверенных судебнохимически чистых реактивов слепые опыты при производстве каждого анализа, как правило, не ставят.

В судебнохимических лабораториях исследование наиболее важных для анализа реактивов на чистоту производится каждый раз при полу-

¹ Судебнопоследственные органы для выполнения судебнохимического анализа могут назначить не судебного химика, а любого провизора, знающего судебную химию, что практически почти не встречается.

чении новых партий их (соли, металлический цинк). Такие реактивы, как дистиллированная вода, соляная кислота или щелочи, которые при стоянии (хранении) могут загрязняться, например соединениями мышьяка, извлекаемыми из стекла, кроме того, проверяются периодически.

Для проверки реактивов на чистоту расходуются максимальные количества их. Чтобы не затрачивать сразу больших количеств ценных реактивов, исследованию реактивов в максимальных количествах обычно предшествуют предварительные испытания их в меньших количествах, чем требуется для производства исследования. Например, при кислотах — до 20 мл вместо 100—200—300 мл на основное исследование. Если реактив выдерживает предварительное испытание, он подвергается дальнейшей проверке. В противном случае он используется в химической лаборатории для других целей. При рассмотрении наиболее важных для судебнохимических исследований реактивов мы отметим наиболее часто встречающиеся в них примеси и укажем, какими исследованиями эти примеси обнаруживаются. Для некоторых реактивов мы опишем способы очистки их и условия хранения.

Для удобства все реактивы, применяемые в судебнохимическом анализе, можно подразделить на растворители, кислоты, щелочи, соли и свободные металлы.

§ 1. РАСТВОРИТЕЛИ

1. Вода

Из всех растворителей первое место по частоте применения и расходуемому на производство анализа количеству занимает дистиллированная вода. При одном исследовании на наличие соединений тяжелых металлов и мышьяка расходуется иногда 500—800—1000 и даже 2000 мл воды. Об использовании дистиллированной воды для ополаскивания посуды и приборов говорить не приходится.

В зависимости от способа получения дистиллированная вода может содержать следы Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , которые попадают в нее из материала холодильника и перегонного куба, Cl^- , SO_4^{2-} , попадающих с паром при бурной перегонке, следы органических веществ, загрязняющих воду как за счет пыли, так и за счет летучих органических веществ, растворенные в воде газообразные продукты — углекислоту, иногда сероводород. Нередко дистиллированная вода, хранящаяся в лаборатории, приобретает за счет растворения в ней кислотных паров воздуха слабокислую реакцию, а от паров аммиака или за счет выщелачивания стекла — щелочную реакцию.

В судебнохимическом анализе дистиллированная вода применяется при определении реакции среды объекта исследования, в процессе судебнохимического анализа — при исследовании на наличие органических галогенопроизводных, соединений тяжелых металлов и мышьяка и при многих других операциях. В силу этого дистиллированная вода, применяющаяся в судебнохимическом анализе, должна удовлетворять следующим требованиям: 1) иметь нейтральную реакцию на лакмус; 2) не давать реакций на Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} и другие соединения тяжелых металлов, Cl^- , SO_4^{2-} в тех количествах, в которых она употребляется при судебнохимическом исследовании, при тех же условиях исследования и применении лабораторий; 3) для некоторых химических операций (приготовление раствора тиосульфата натрия, количественные определения, колориметрические методы исследования, приготовление раствора едкой щелочи)

дистиллированная вода не должна содержать примесей органических веществ и углекислоты.

а) **И с с л е д о в а н и е д и с т и л л и р о в а н н о й в о д ы.** Для исследования дистиллированной воды на пригодность ее для судебнохимических целей поступают следующим образом: 2 л воды выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане, защищая воронкой от пыли, до 20 мл. Полученный «концентрат» разливают поровну в 2 цилиндра бесцветного стекла. Содержимое одного из цилиндров слабо подкисляют судебнохимически чистой соляной кислотой и насыщают судебнохимически чистым сероводородом. Содержимое второго цилиндра служит при этом контрольным веществом. На другой день при сохранившемся запахе сероводорода содержимое первого цилиндра не должно (по сравнению с содержимым второго цилиндра) давать заметного потемнения или окрашенной муты (отсутствие соединений тяжелых металлов).

Воду в первом цилиндре, насыщенную сероводородом, подщелачивают (по лакмусу) аммиаком, снова насыщают сероводородом и при сохранившемся запахе сероводорода вновь наблюдают — заметного окрашивания или потемнения не должно быть. После этого воду из второго цилиндра делят на 2 равные части и испытывают: одну часть — реакцией с раствором хлорида или нитрата бария, подкисленным соляной или соответственно азотной кислотой, другую — раствором нитрата серебра, подкисленным азотной кислотой, не содержащей Cl^- . Ни в том, ни в другом случае не должно наблюдаться появления муты или осадка, что указывает на отсутствие SO_4^{2-} и Cl^- .

В тех случаях, когда для производства некоторых количественных определений требуется вода, не содержащая примеси органических веществ, ее подвергают вторичной перегонке, предварительно добавив избыток раствора перманганата калия и подкислив воду серной кислотой. При этом в приборе для перегонки должны быть исключены резиновые пробки и каучуковые трубки во всех частях прибора, соприкасающихся с водой. Должна быть также обеспечена защита воды от пыли и загрязнений лабораторным воздухом как в процессе перегонки, так и при хранении ее в лаборатории.

Для освобождения дистиллированной воды от углекислоты ее кипятят, а затем охлаждают в колбе, которую закрывают пробкой со вставленной в нее трубкой, наполненной натронной известью.

б) **Х р а н е н и е д и с т и л л и р о в а н н о й в о д ы.** В лаборатории дистиллированную воду хранят в бутылках с притертыми пробками, а также в бутылках, специально оборудованных для дистиллированной воды. Проверку дистиллированной воды на чистоту производят всякий раз при получении новой порции воды. В тех случаях, когда дистиллированную воду получают в лаборатории, проверку ее производят периодически через каждые 3—4 месяца.

Длительное хранение отдельных порций воды в лаборатории не допускается; содержимое бутылей время от времени рекомендуется обновлять вследствие возможности загрязнения воды продуктами выщелачивания из стекла.

2. Этиловый алкоголь $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

В значительных количествах (до 500 мл) этиловый алкоголь применяют с целью изолпрования из объектов биологического происхождения алкалоидов и некоторых синтетических веществ основного характера. В значительно меньших количествах его применяют для приготовления спиртовых растворов виннокаменной или щавелевой кислоты, едкой

щелочи, некоторых индикаторов, а также для проведения других химических операций. Обычно применяют 95° и лишь в исключительных случаях — абсолютный этиловый алкоголь.

В зависимости от способа получения этиловый алкоголь может содержать в качестве примесей соединения некоторых тяжелых металлов (Cu), хлориды, сульфаты, сивушные масла, альдегиды, дубильные вещества, органические (пиридиновые) основания, следы метилового спирта. При этом примесь солей тяжелых металлов, хлоридов, сульфатов и даже сивушных масел (в пределах требований фармакопей) не имеет значения для судебнохимического анализа — этиловый алкоголь не применяют для обнаружения этих соединений в судебнохимическом материале. Наоборот, примесь дубильных веществ и органических оснований к этиловому алкоголю, употребляемому для судебнохимических целей, является недопустимой.

а) И с с л е д о в а н и е э т и л о в о г о а л к о г о л я. Отсутствие дубильных веществ в этиловом алкоголе подтверждается следующей реакцией. К 10 мл этилового алкоголя добавляют небольшое количество 10% раствора аммиака — окрашивания появляться не должно. Для исключения наличия пиридиновых оснований 10 мл испытуемого этилового алкоголя подкисляют 2 каплями разведенной серной кислоты и выпаривают досуха на водяной бане. Остаток растворяют в нескольких каплях дистиллированной воды и к раствору добавляют 1 мл концентрированного раствора едкого натра — при легком нагревании не должно ощущаться запаха аммиака и пиридиновых оснований.

Этиловый алкоголь почти всегда содержит следы уксусного альдегида, что обнаруживается реакцией окрашивания с фуксинсернистой кислотой¹. Для очистки от альдегида к алкоголю (в случае необходимости) добавляют едкий натр. При стоянии альдегид осмоляется. Алкоголь затем отгоняют. Нужно сказать, что освободить этиловый алкоголь от примеси уксусного альдегида в лабораторных условиях — задача не всегда осуществимая. Некоторые образцы этилового алкоголя не удается освободить от присутствующих в нем следов альдегидов даже при продолжительном кипячении алкоголя с едким натром и окисью серебра.

А б с о л ю т н ы й (б е з в о д н ы й) э т и л о в ы й а л к о г о л ь требуется иногда при выполнении особо ответственных судебнохимических исследований. Приготовить абсолютный алкоголь можно двумя путями: 1) кипячением в течение 4 часов с обратным холодильником 95° спирта со свеженпрокаленной окисью кальция из расчета 200 г прокаленной окиси кальция на 1 л 95° спирта; спирт затем отгоняют и хранят в склянке с притертой пробкой; 2) настаиванием в течение 2—3 дней с обезвоженной CuSO_4 ; на 1 л 95° спирта берут сульфат меди, приготовленный обезвоживанием 500 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; после 2—3-дневного стояния спирт отфильтровывают через сухой фильтр в сухую склянку с притертой пробкой, в которой его и сохраняют.

3. Амиловый алкоголь $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$

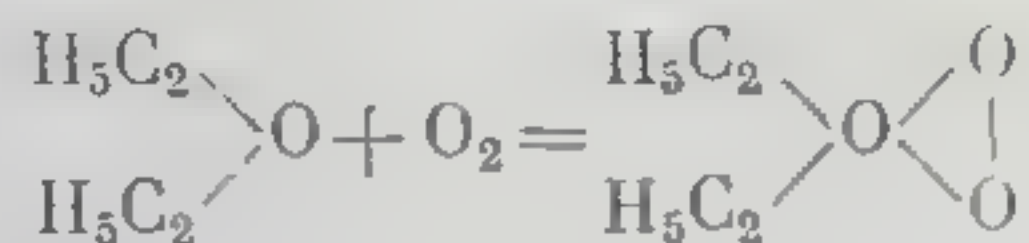
Амиловый алкоголь в настоящее время в практике судебнохимических лабораторий не применяется вследствие постоянного загрязнения его следами органических оснований, высокой температуры кипения и ядовитости его паров.

¹. Приготовление фуксинсернистой кислоты: 1 г фуксина растворяют в 1 л воды, добавляют 50 мл насыщенного раствора NaHSO_3 и 1 мл концентрированной серной кислоты. Бесцветный раствор применяют при исследованиях.

4. Этиловый эфир $(C_2H_5)_2O$

Этиловый эфир применяется в судебнохимических лабораториях в качестве растворителя при извлечении из дистиллятов фенола, анилина, нитробензола, изоамилового спирта, а также изолирования производных барбитурской кислоты и некоторых других веществ. На каждую из этих операций расходуется от 25 до 60 мл эфира.

В зависимости от способа получения этиловый эфир может содержать перекисные соединения, виниловый эфир и уксусный альдегид. Перекисные соединения образуются при окислении эфира под влиянием кислорода воздуха, особенно при стоянии на свету:



Наличие четырехвалентного кислорода в перекиси эфира (как это предполагается) обуславливает непрочность перекиси эфира и является причиной взрывов при отгонке эфира из больших количеств эфирной вытяжки на слабо нагретой водяной бане. Взрыв обычно происходит после отгонки основной массы эфира, т. е. при повышении концентрации перекиси эфира.

а) **И с с л е д о в а н и е э т и л о в о г о э ф и р а.** Отсутствие перекисей в эфире устанавливается реакцией с йодидом калия и йодкрахмальным раствором. Для этого 25—30 мл эфира взбалтывают в течение 1—2 минут с 1 мл 10% свежеприготовленного раствора йодида калия. Эфирный слой при этом не должен окрашиваться в желтый цвет. В случае содержания перекиси эфира в испытуемом эфире происходит следующая реакция:



Выделившийся йод окрашивает слой эфира в желтый цвет. При аналогичном взбалтывании эфира с йодкрахмальным раствором (KI + крахмал) в случае наличия в эфире перекисных соединений наблюдается темно-синее окрашивание. Обнаружение других продуктов окисления эфира (виниловый эфир, уксусный альдегид) не имеет значения для практики судебнохимического анализа. В случае необходимости эти исследования можно производить по ФVIII.

б) **О с в о б о ж д е н и е э ф и р а о т п е р е к и с н ы х с о е д и н е н и й.** Для освобождения эфира от перекисных соединений реактив смешивают с подкисленным 10% раствором сульфата закисного железа и оставляют стоять в течение примерно 24 часов, после чего эфирный слой отделяют и эфир отгоняют.

Перекись эфира можно удалить и путем промывания в делительной воронке небольшими объемами сначала разбавленного (10%) раствора едкой щелочи, затем водой до нейтральной реакции водного слоя. Промытый эфир сушат прокаленным хлоридом кальция или металлическим натрием и отгоняют. Для удаления из эфирных вытяжек больших количеств эфира удобно отгонять его в вакууме.

Для токсикологических целей в большинстве случаев возможно применение промытого еще влажного эфира. Во избежание взрывов рекомендуется, кроме того, малые количества эфира из эфирных вытяжек испарять в лаборатории без нагревания, при комнатной температуре, но в вытяжном шкафу при условии отсутствия поблизости огня.

в) **Х р а н е н и е э ф и р а в л а б о р а т о р и и.** Так как накопление перекисных соединений в эфире идет заметно, если эфир стоит на свету, то следует этот растворитель сохранять в темном месте, лучше в сосудах оранжевого стекла, по возможности заполненных до $\frac{3}{4}$ объема. Огня поблизости от места хранения эфира не должно быть.

5. Хлороформ $CHCl_3$

Хлороформ широко применяется в судебнохимических лабораториях для извлечения разнообразных ядовитых и сильнодействующих веществ: органических кислот (пикриновой, пикраминовой, салициловой, бензойной и др.), лактонов (кантаридина, сантонина), многоатомных фенолов, полинитропроизводных, барбитуратов, алкалоидов. На каждое извлечение расходуется до 25—30 мл хлороформа.

Для судебнохимического анализа обычно применяют хлороформ, удовлетворяющий требованиям фармакопей.

§ 2. КИСЛОТЫ

В процессе производства судебнохимических исследований широко и в значительных количествах употребляют кислоты: серную, азотную, соляную, виннокаменную, щавелевую, уксусную. Как слабая кислота

может рассматриваться также сероводород, к чистоте которого судебная химия предъявляет особые требования.

1. Серная кислота H_2SO_4

Применяется как концентрированная серная кислота, так и водные растворы ее в соотношениях 1 : 3 и 1 : 8, 10% и др. Наибольшие количества серной кислоты (до 50—100 мл) употребляются с целью минерализации биоматериала для дальнейшего обнаружения и определения в нем соединений мышьяка и металлов (Pb, Hg, Ba и др.).

В зависимости от способа получения серная кислота может содержать в качестве примесей азотную, азотистую кислоты и свинец (при получении кислоты башенным способом), мышьяк и селен (из колчедана), присутствие которых может неблагоприятно отразиться на результатах судебнохимического анализа. Наоборот, наличие в серной кислоте следов хлоридов, сернистой кислоты, железа не имеет большого значения для использования ее в этой области анализа. Очистка серной кислоты в условиях судебнохимической лаборатории является почти невыполнимой задачей, поэтому необходимо стремиться к приобретению кислоты, удовлетворяющей требованиям судебнохимического анализа.

а) **И с с л е д о в а н и е с е р н о й к и с л о т ы.** Исследование на соединения мышьяка в концентрированной серной кислоте производят по способу Марша, на что берут до 100 мл ее. При отсутствии налета в трубке Марша, если испытание серной кислоты производилось в течение часа с применением цинка, не содержащего мышьяк (судебнохимически чистый цинк), серная кислота квалифицируется в лаборатории как судебнохимически чистая.

Чтобы не расходовать непроизводительно больших количеств реактива, пригодного для других целей, предварительно испытывают малые количества разведенной серной кислоты. Для этого 20 мл серной кислоты удельного веса 1,84 разбавляют 8 объемами дистиллированной воды и помещают в небольшую коническую колбу. Туда же кладут 2—4 г «купрированного» цинка, не содержащего мышьяк¹. В отверстие колбы вкладывают тампон из ваты, предварительно смоченной уксусом свинца и затем высушенной. В случае бурно происходящей между цинком и серной кислотой реакции сероводород, образующийся при восстановлении серной кислоты, задерживается этим ватным тампоном и не мешает обнаружению мышьяковистого водорода.

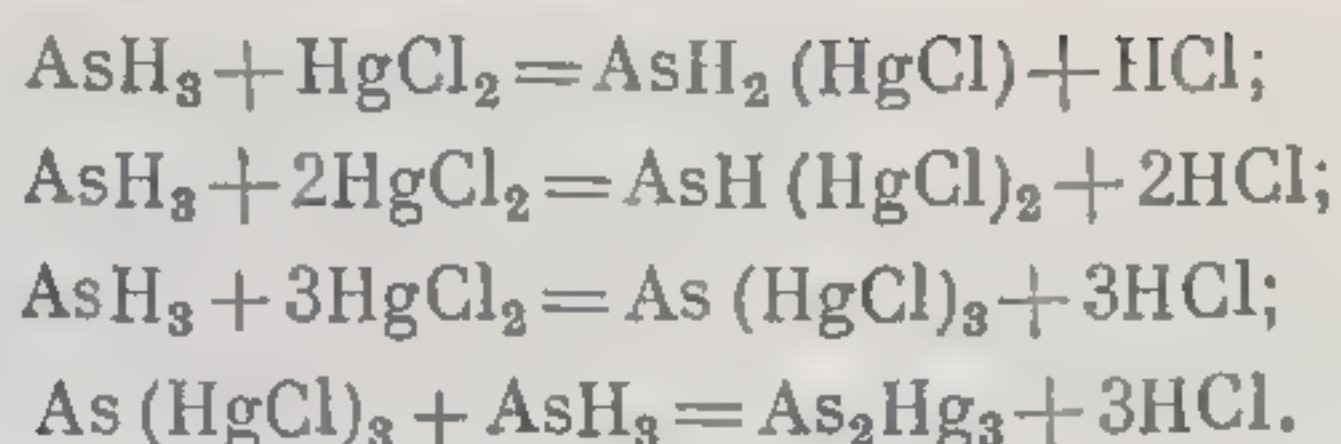


Отверстие колбы после этого закрывают (без соприкосновения с ватным тампоном) фильтровальной бумагой, смоченной 5% спиртовым раствором $HgCl_2$ или $HgBr_2$ ² (реакция Зангер-Блека). Через 1—2 часа при нормальном ходе реакции между цинком и серной кислотой побурения или пожелтения бумаги, содержащей $HgCl_2$ или $HgBr_2$, наблюдаться не должно. Изменение окраски такой фильтровальной бумаги может быть

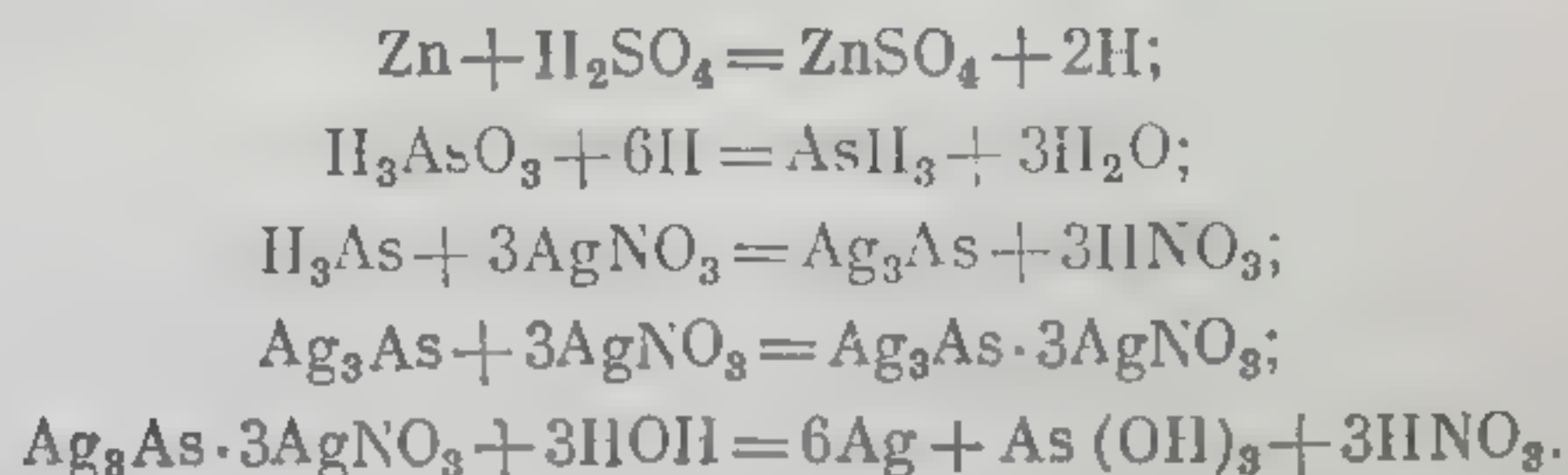
¹ Химически чистый цинк почти не растворяется в химически чистой разбавленной серной кислоте. «Куприрование» производят с целью активизирования цинка, для этого нужное для анализа количество цинка на несколько секунд (до почернения верхнего слоя цинка) погружают в 0,05% раствор $CuSO_4$. Затем цинк тщательно отмывают водой и применяют для анализа. Ф. П. Тредвелл и В. Т. Голл рекомендуют для этих целей сплав цинка со следами меди (Ф. П. Тредвелл и В. Т. Голл. Качественный анализ. Госхимиздат, 1946, стр. 174).

² Фильтровальную бумагу обрабатывают повторно (4—5 раз) раствором $HgCl_2$ или $HgBr_2$ и повторно высушивают.

объяснено следующими реакциями:



Вместо HgCl_2 или HgBr_2 для предварительного исследования реактивов на отсутствие мышьяка иногда в лаборатории бывает удобно применять нитрат серебра в виде раствора (1 : 1) или сухой соли (реакция Гутцейта). Реакцию производят точно так же, как и с HgCl_2 или HgBr_2 . При наличии мышьяка реакции протекают по следующим уравнениям:



На наличие мышьяка в реактиве указывает появление желтого ($\text{Ag}_3\text{As} \cdot 3\text{AgNO}_3$) или черного (Ag) окрашивания.

При положительных результатах исследования серной кислоты на мышьяк такая кислота признается негодной для судебнохимических целей и дальнейшему исследованию не подвергается¹. При отрицательном результате предварительного испытания на мышьяк 100 мл кислоты должны быть исследованы дальше по способу Марша. Только та серная кислота, которая выдержала испытание по способу Марша, считается судебнохимически чистой и применяется для исследования судебнохимического материала на наличие в нем соединений мышьяка.

Продажная серная кислота может содержать примесь селена, что вредно отражается на обнаружении с ее помощью мышьяка в объектах судебнохимических исследований. По литературным данным, в присутствии селена не происходит восстановления мышьяка до мышьяковистого водорода, а цинк в таких случаях покрывается красным налетом аморфного селена. Отсутствие селена устанавливают реакцией с 5% раствором тиомочевины, с гидратом гидразина или другими аналитическими реакциями.

1) К 10—20 мл разбавленной серной кислоты добавляют небольшое количество соли гидроксиламина (хлорида или сульфата) и кипятят 10—15 минут — при этом не должно наблюдаться красного осадка (Se), переходящего в серый. Появление красного осадка свидетельствует о наличии селена:



2) На фильтровальную бумагу помещают немного порошкообразной тиомочевины, которую смачивают испытуемой разбавленной кислотой, — оранжево-красного (Se) окрашивания наблюдаться не должно. Реакция позволяет обнаружить 0,1 γ Se. Реакции мешают большие количества NO_3^- , Cu^{2+} , Fe^{2+} и Bi^{3+} . В присутствии Fe^{2+} и Bi^{3+} образуются желтые осадки².

3) Растворяют несколько кристаллов коденна в концентрированной серной кислоте, не содержащей Se (судебнохимически чистой) и к раствору

¹ В судебнохимической лаборатории она может быть использована, например, для получения сероводорода.

² Ф. П. Тредвелл и В. Т. Голл. Качественный анализ. Госхимиздат, 1946, стр. 549.

добавляют 5—6 капель испытуемой серной кислоты — зеленого окрашивания (характерного для Se) наблюдаться не должно. Необходимым условием для реакции является проведение испытания со свежеприготовленным раствором кодеина в концентрированной серной кислоте.

Для испытания серной кислоты на отсутствие в ней свинца 25—50 мл концентрированной серной кислоты осторожно смешивают с тройным по объему количеством 95° этилового спирта — по истечении суток не должно наблюдаться белого осадка или мути (PbSO_4).

25 мл концентрированной H_2SO_4 разбавляют судебнохимически чистой дистиллированной водой до объема 300 мл. Полученный водный раствор насыщают сероводородом — образования темного осадка или даже просто темного окрашивания (PbS) наблюдаться по истечении суток не должно.

Отсутствие окислов азота (азотной и азотистой кислот) в серной кислоте устанавливают по отрицательной реакции ее с дифениламином. Для этого 1—2 капли концентрированной серной кислоты в фарфоровой чашке или на крышке от фарфорового тигля смешивают с 1—2 каплями дистиллированной воды. Сюда же вносят на стеклянной палочке 1—2 капли раствора нескольких кристаллов дифениламина в концентрированной серной кислоте, не содержащей окислов азота, — посинения испытуемой жидкости наблюдаться не должно.

б) **Хранение серной кислоты в лаборатории.** В лаборатории серная кислота сохраняется в стеклянных бутылках с притертыми пробками в сухом помещении. Из стекла она может извлекать мышьяк, поэтому, кроме исследования новых партий серной кислоты на чистоту от мышьяка, периодически (один — два раза в год) исследуют также кислоту, хранящуюся в лаборатории.

2. Азотная кислота HNO_3

В судебнохимическом анализе азотная кислота применяется очень часто, а именно в качестве окислителя для минерализации исследуемого биологического материала, для подкисления растворов при анализе на наличие галогенов, нитрования ряда органических соединений, растворения металлов и других целей. Употребляют обычно как концентрированную азотную кислоту, так и растворы ее (например, 10%). Наибольшие количества концентрированной азотной кислоты (до 300 мл) расходуются на минерализацию органических веществ.

В зависимости от способа получения азотная кислота может содержать в качестве примесей соединения мышьяка, Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , окислы азота (например, NO_2). Наличие большинства этих примесей может неблагоприятно отразиться на результатах судебнохимического исследования.

а) **Исследование азотной кислоты.** 50 мл концентрированной азотной кислоты выпаривают под тягой на водяной бане в фарфоровой чашке, защищая последнюю от попадания в нее пыли. К остатку добавляют 2—5 мл концентрированной серной кислоты, не содержащей мышьяка (предварительная проверка), и нагревают смесь на асбестовой сетке до начала появления тяжелых белых паров SO_3 . Затем добавляют в чашку 2—5 мл дистиллированной воды и полученный раствор проверяют реакцией с раствором дифениламина в концентрированной серной кислоте. При отрицательном результате этой реакции раствор делят пополам и исследуют: одну часть на мышьяк пробой с HgCl_2 (HgBr_2) или пробой Гутцейта (как описано выше при H_2SO_4), дру-

гую часть насыщают сероводородом — потемнения жидкости или образования осадка во втором случае наблюдаться не должно.

Если такое испытание показывает отсутствие мышьяка в азотной кислоте, то исследованию подвергают большие количества ее (до 300 мл концентрированной HNO_3), применяя для обнаружения мышьяка метод Марша.

Для исследования азотной кислоты на отсутствие в ней примесей Cl^- и SO_4^{2-} по 10 мл разбавленной (10%) азотной кислоты испытывают в 2 пробирках реакциями с Ag^+ и Ba^{2+} . Если не появляется осадок или муть, то в испытуемом растворе отсутствуют ионы Cl^- и SO_4^{2-} .

Для испытания азотной кислоты на отсутствие окислов азота к раствору 1 мл концентрированной азотной кислоты в 30 мл воды добавляют крупишку KJ и жидкого крахмального клейстера — синего окрашивания наблюдаться не должно.

б) **Хранение азотной кислоты в лаборатории.** Азотная кислота хранится в склянках с притертыми пробками, в темноте или на рассеянном свете, в прохладном месте. В процессе хранения не исключена возможность загрязнения ее мышьяком (из стекла), поэтому проверке на отсутствие мышьяка подвергаются как новые партии полученной кислоты, так и кислота, сохраняющаяся в лаборатории (1—2 раза в год).

При отсутствии в продаже азотной кислоты, удовлетворяющей требованиям судебной химии, проф. А. В. Степанов¹ рекомендует получение ее из перекристаллизованного, не содержащего мышьяк нитрата аммония и концентрированной судебнохимически чистой серной кислоты.

3. Соляная кислота HCl

Не менее широкое применение в судебнохимических лабораториях имеет и соляная кислота, хотя применение ее с целью минерализации ($\text{HCl} + \text{KClO}_3$) биологических материалов в этих лабораториях к настоящему времени значительно сократилось. Однако большие количества соляной кислоты применяются в судебнохимическом анализе для других целей и, в частности, для проведения предварительной пробы (Рейнша) на мышьяк и ртуть.

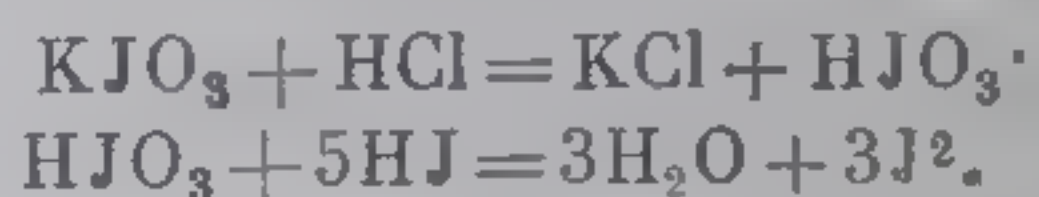
В случае применения для минерализации расходуется до 300 мл разбавленной в отношении 1 : 3 соляной кислоты.

В зависимости от способа получения соляная кислота может содержать соединения мышьяка, солей тяжелых металлов (ртути, свинца, железа) SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , свободного хлора. Наличие большинства этих веществ способно совершенно исказить результаты судебнохимического исследования, поэтому перед употреблением соляной кислоты в лаборатории она обязательно проверяется на отсутствие их.

а) **Исследование соляной кислоты.** Испытание соляной кислоты на отсутствие свободного хлора проводят следующим образом: 1) 10 мл соляной кислоты, разведенной свежепрокипяченной, а затем охлажденной водой в отношении 1 : 1, смешивают с 1 мл раствора йодида калия² и 1 мл хлороформа — после взбалтывания и разделения слоев (водного и хлороформного) не должно наблюдаться порозовения хлороформного слоя или окрашивания его в фиолетовый

¹ А. В. Степанов. Судебная химия. Медгиз, 1951, стр. 33—34.

² Раствор KJ не должен содержать KJO_3 , так как будет выделяться йод:



цвет; 2) 10 мл кислоты, разведенной водой в отношении 1 : 1, смешивают с 10% свежеприготовленным и не содержащим KJO_3 раствором KJ и разведенным крахмальным клейстером — синего окрашивания раствора наблюдаться не должно.

При наличии в кислоте солей окиси железа последние также способствуют выделению йода, хотя их присутствие и не отражается на результатах судебнохимического анализа. Во избежание ошибки кислота, содержащая железо, перед испытанием ее на отсутствие свободного хлора должна предварительно подвергнуться перегонке. Испытанию на отсутствие свободного хлора в этом случае подвергают полученный дистиллят.

Для предварительного испытания на отсутствие мышьяка 25—30 мл концентрированной соляной кислоты подвергают исследованию при помощи реакций с HgCl_2 (HgBr_2) или AgNO_3 , как это описано при серной кислоте¹. Отсутствие изменения в цвете хлорортутной (бромортутной) бумажки или бумажки, смоченной раствором нитрата серебра, указывает на возможность использования этой кислоты для производства судебнохимических исследований.

Для подтверждения этого испытанию на отсутствие мышьяка, а одновременно и соединений свинца подвергают до 300 мл соляной кислоты, разведенной в отношении 1 : 3. Для этого проделывают весь судебнохимический анализ реактива с исследованием на мышьяк по способу Марша, а на свинец — пробой с сероводородом. Как и в случаях с серной и азотной кислотами, исследованию на отсутствие мышьяка подвергают не только новые партии получаемой соляной кислоты, но и кислоту, хранящуюся в лаборатории. Последнюю периодически (1—2 раза в год) исследуют на отсутствие мышьяка.

Для испытания соляной кислоты на отсутствие в ней ртути 100—150 мл концентрированной соляной кислоты смешивают с равным объемом дистиллированной воды. В полученную разведенную кислоту, проверенную на отсутствие свободного хлора, опускают 8 спиралей из медной проволоки длиной каждая 10 см и диаметром 0,2 мм. Проволоку предварительно проверяют на отсутствие в ней ртути. Через 72 часа спирали вынимают, последовательно промывают водой, этиловым спиртом и этиловым эфиром, а затем нагревают в специальных пробирках с дважды сублимированным йодом. При этом обработке подвергают спирали независимо от того, произошло или не произошло внешне определяемое изменение цвета медных спиралей. На расстоянии 5—6 см от дна пробирки кусочком фильтровальной бумаги или ватным фитилем, смоченным водой, производят охлаждение. При отсутствии ртути в охлажденной части пробирки возгона не наблюдается. Если же и получается слабый налет, то он не бывает кристаллическим (микроскопическое наблюдение). Возгон в присутствии ртути представляет собой окрашенное в красно-оранжевый или желтый цвет кольцо, а при исследовании его под микроскопом в нем различаются кристаллы ромбической формы или сrostки из них — HgI_2 (см. рис. 55). Удовлетворяет требованиям судебной химии только кислота, не содержащая солей ртути и соединений мышьяка.

Для испытания соляной кислоты на отсутствие SO_4^{2-} 10 мл 10% соляной кислоты смешивают с 1—2 мл 10% раствора соли бария — BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — образования осадка или заметной мути наблюдаться не должно.

б) Хранение соляной кислоты в лаборатории. Сохраняется соляная кислота в склянках с притертыми пробками

¹ Ватный тампон, обработанный раствором ацетата свинца и высушенный, здесь не нужен.

(резиновые недопустимы) в прохладном месте. При отсутствии в продаже соляной кислоты, не содержащей мышьяка (в количествах, которые вредны для судебнохимических исследований), она может быть приготовлена в лаборатории из свободных от мышьяка хлорида натрия и серной кислоты или очищена соответствующим образом¹.

4. Виннокаменная кислота $C_4H_6O_4$ (d-винная кислота, 1,2-диоксипантарная кислота)

Применяется виннокаменная кислота главным образом как реактив для подкисления биологического материала с целью последующего обнаружения ряда органических веществ. В зависимости от способа приготовления она может содержать SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и соли тяжелых металлов—свинца, железа и кальция. Содержание этих примесей не может отразиться на результатах судебнохимического анализа, поэтому применение имеет кислота квалификации «чистая для анализа» и даже просто «чистая».

5. Щавелевая кислота $C_2H_2O_4$

Применяется щавелевая кислота квалификации «чистая для анализа» и просто «чистая», так как предусмотренные техническими показателями примеси (Cl^- , SO_4^{2-} , соли свинца и железа) не могут оказать вредного влияния на исход судебнохимического исследования.

6. Уксусная кислота CH_3COOH

Уксусная кислота применяется при исследованиях на наличие свинца (наряду с ацетатом аммония), с целью подкисления, для приготовления буферных растворов (часто вместе с ацетатом натрия). Из примесей, содержащихся в ней, могут оказать влияние на исход судебнохимического исследования SO_4^{2-} и Pb^{2+} .

Исследование уксусной кислоты. 20 мл разбавленной (10%) уксусной кислоты смешивают с 2—3 мл 10% раствора $BaCl_2$ или $Ba(NO_3)_2$ и нагревают в течение нескольких минут—ни тотчас, ни на другой день не должно наблюдаться белой мути или белого осадка (SO_4^{2-}). Другую такую же порцию 10% уксусной кислоты исследуют аналогично предыдущей пробе с раствором $K_2Cr_2O_7$ —ни тотчас, ни по истечении суток не должно наблюдаться появления желтой мути или осадка (Pb^{2+}).

7. Сероводород H_2S

Сероводород до настоящего времени широко применяется в судебнохимических лабораториях.

Исходными материалами для получения сероводорода служат сернистое железо FeS , содержащее значительные количества металлического железа, и кислота (серная или соляная). Сернистое железо, как правило, содержит примесь соединений мышьяка и сурьмы и притом в таких количествах, которые могут оказать влияние на результаты судебнохимического исследования. При взаимодействии FeS с кислотой получается сероводород, а за счет содержания в FeS железа — водород. Последний с мышьяком и сурьмой образует мышьяковистый и сурьмянистый водород.

При пропускании сероводорода в исследуемую жидкость примесь мышьяковистого водорода окисляется, например, солями окиси железа и накапливается в объекте. В силу этого сероводород, получаемый в лаборатории для судебнохимических целей, нужно обязательно очищать от мышьяковистого (сурьмянистого) водорода.

Очистка сероводорода от примеси мышьяковистого водорода основана на том, что сухой кристаллический йод при обыкновенной температуре не взаимодействует с сухим

¹ А. В. Степанов. Судебная химия. Медгиз, 1951, стр. 32—33; Журнал химической промышленности. 1934, т. 12, № 9, стр. 924.

сероводородом, но разлагает мышьяковистый водород с образованием йодида трехвалентного мышьяка, который и задерживается йодом:



Сурьмянистый водород ведет себя аналогичным образом. В свою очередь сухой сероводород при обыкновенной температуре не взаимодействует с мышьяковистым водородом¹.

Для очистки сероводорода от примеси мышьяковистого водорода в судебнохимических лабораториях применяется следующий прибор, показанный на рис. 3. Сероводород, полученный из сульфида железа и кислоты в аппарате Киппа, 1, промывают водой в первой склянке Дрекслея

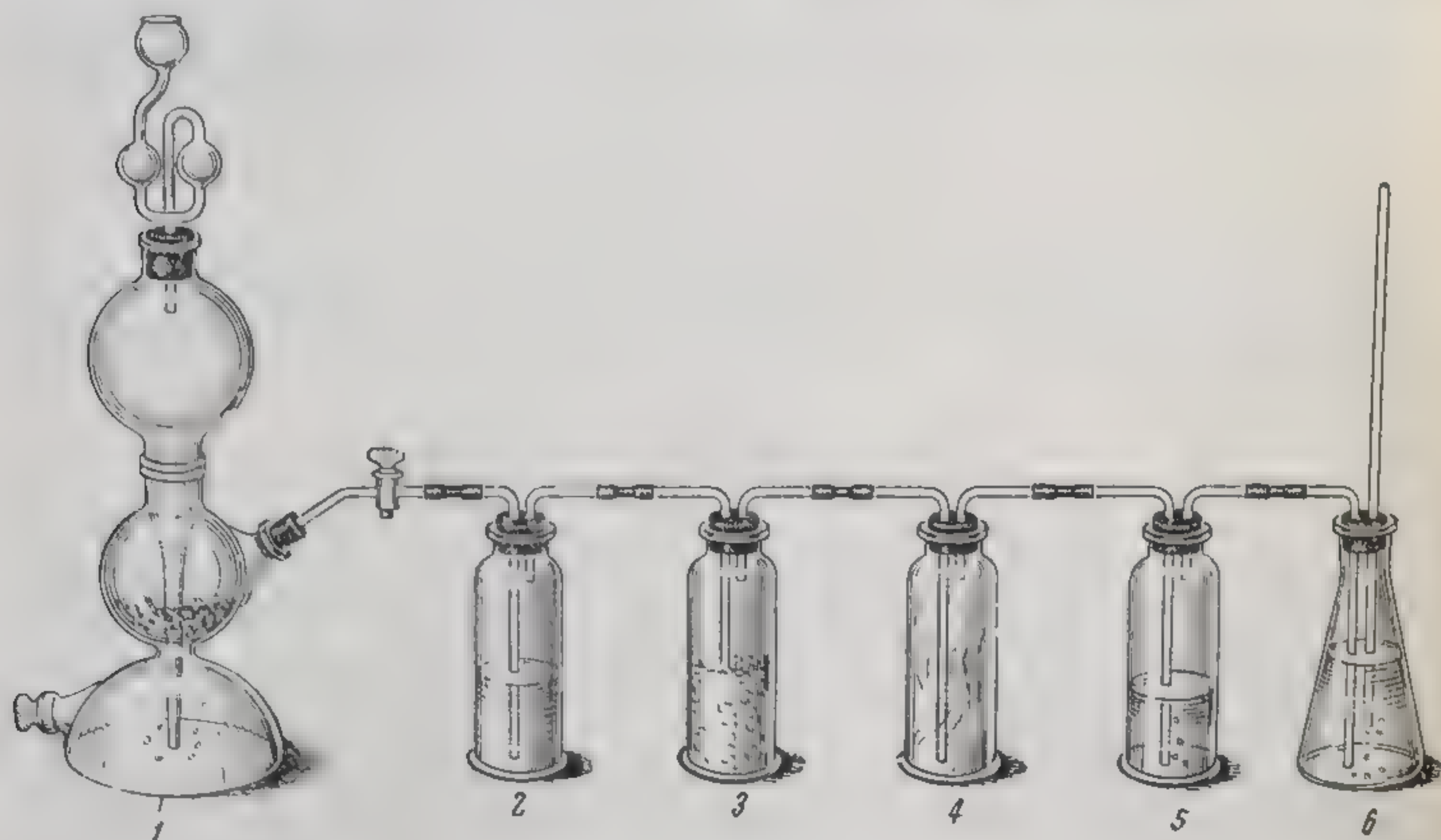
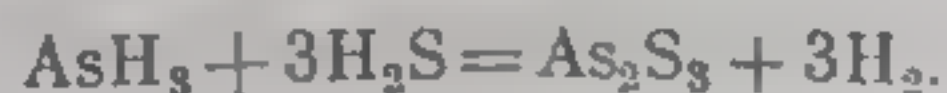


Рис. 3. Прибор для очистки сероводорода.

1—аппарат Киппа; 2—5—склянки Дрекслея; 6—колба с исследуемым объектом.

2 и сушат при пропускании через прокаленный хлорид кальция 3. Сухой сероводород пропускают затем через склянку, содержащую сухую стеклянную вату или асбест, посыпанные несколькими граммами крупно растертого кристаллического йода 4. Проскакивающие пары йода задерживаются стеклянной ватой, смоченной концентрированным раствором йодида калия в склянке Дрекслея 5. Сероводород, очищенный от возможных примесей мышьяковистого или сурьмянистого водорода, промытый еще раз водой, поступает под некоторым давлением в исследуемую жидкость, находящуюся в колбе 6, и насыщает ее. Для достижения полноты насыщения и возможной полноты очистки сероводорода от примесей AsH_3 и SbH_3 газ в исследуемый объект пропускают чрезвычайно медленно (можно считать пузырьки). Двумя стеклянными трубками, вставленными в пробку колбы, сероводород предохраняется от окисления кислородом воздуха

¹ В водных растворах идет реакция:



В отсутствие воды и при обычной температуре AsH_3 и H_2S не взаимодействуют, но при температуре 230° AsH_3 вступает в реакцию с H_2S , образуя As_2S_3 и H_2 .

Исследование сероводорода на чистоту от мышьяковистого водорода производят путем постановки слепого опыта с одновременным испытанием других реактивов, применяемых по общему ходу судебнохимического анализа, а в случае необходимости и отдельно.

Для отдельного испытания сероводорода к 500 мл дистиллированной воды прибавляют 5 мл 10% раствора хлорида окисного железа (для приближения к обычным условиям судебнохимического анализа, т. е. постоянное содержание железа в биоматериале), подкисляют соляной или серной кислотой примерно до 0,3 н. содержания кислоты и насыщают в течение 2 часов очищенным сероводородом. Жидкости дают отстояться в течение суток в закрытом пробкой сосуде и полученный осадок исследуют по общему ходу судебнохимического анализа.

§ 3. ЩЕЛОЧИ

Достаточно широкое применение, как и в любой химической лаборатории, имеют водный раствор аммиака, едкий натр, сода, значительно реже применяются едкое кали и поташ.

1. Водный раствор аммиака (гидрат окиси аммония) NH_4OH

Особенно широкое применение из щелочей имеют 25% и 10% водные растворы аммиака. Аммиак применяется для нейтрализации жидкости, полученной после разрушения органических веществ, для создания щелочной среды, осаждения гидратов окисей некоторых токсикологически важных катионов, перевода в комплексное состояние некоторых неорганических и органических веществ и многих других химических операций.

В зависимости от способа получения водный раствор аммиака может содержать соли металлов (Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}), Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , органические вещества (пиридин, пиррол и др.), а также соединения мышьяка, цианиды и роданиды. Особенно нежелательными для судебнохимического анализа являются примеси мышьяка и солей тяжелых металлов, органических веществ основного характера, а также Cl^- , SO_4^{2-} , CN^- , NCS^- .

а) Исследование гидрата окиси аммония на пригодность его в судебнохимическом анализе. Около 100 мл 25% водного раствора аммиака выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Остаток, смоченный водой, обрабатывают 2 мл концентрированной серной кислоты (не содержащей мышьяк) и разбавляют десятикратным количеством воды. Одну часть раствора испытывают на отсутствие мышьяка по способу Марша, другую насыщают сероводородом и оставляют на сутки — образования осадка или потемнения жидкости наблюдаться не должно (мышьяк и соли тяжелых металлов).

Жидкость после отстаивания, если нужно, отфильтровывают, фильтрат подщелачивают аммиаком (судебнохимически чистым) и вновь насыщают сероводородом. При наличии окрашивания или осадка жидкость дают отстояться, отфильтровывают и по растворении осадка в разведенной соляной кислоте одну часть раствора испытывают реакцией с феррицианидом калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а другую (при наличии железа жидкость выпаривают с азотной кислотой досуха и растворяют в воде) смешивают с аммиаком. В случае образования осадка после отстаивания фильтруют, подкисляют уксусной кислотой и насыщают сероводородом — не должно появляться синего осадка или значительного синего окрашивания в первом случае (Fe^{2+}) и белого осадка или мути во втором (Zn^{2+}).

К 1—2 мл 25% раствора аммиака прибавляют 2—3 капли 10% раствора сульфата закисного железа, 1—2 капли 10% раствора хлорида окисного железа, слабо подкисляют пробу соляной кислотой и оставляют на сутки — синего осадка или окрашивания получаться не должно (CN^-).

1—2 мл 25% раствора аммиака подкисляют соляной кислотой и добавляют 10% раствора хлорида окисного железа — не должно наблюдаться красного или розового окрашивания (NCS^-).

100 мл 25% аммиака повторно (3—4 раза) взбалтывают в делительной воронке с небольшими порциями хлороформа. Хлороформные вытяжки, слитые вместе, профильтровывают через сухой фильтр и хлороформ испаряют при комнатной температуре. Следы полученного остатка растворяют в нескольких каплях воды, подкисленной 0,1 н. соляной кислотой, и отдельные капли этого солянокислого раствора испытывают на часовых стеклах растворами: йода в йодиде калия, йодида ртути в йодиде калия, йодида висмута в йодиде калия или какими-либо другими так называемыми «общеалкалоидными реактивами» (применяя 2—3 разных реактива) — осадков или мутн получаться не должно (пиридин и его производные).

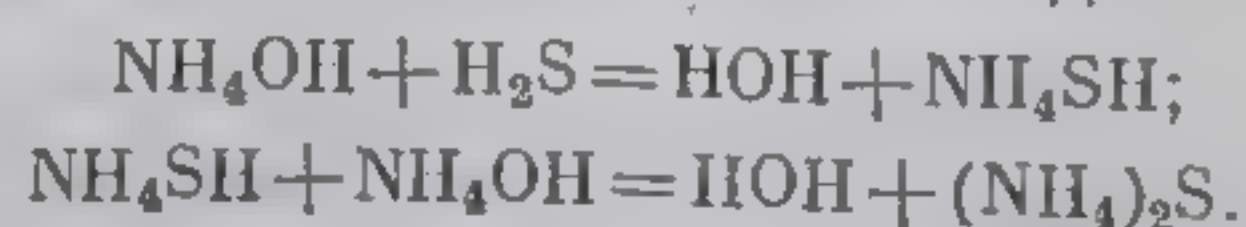
10 мл 25% раствора аммиака осторожно подкисляют азотной кислотой, не содержащей Cl^- , и испытывают реакцией с Ag^+ — осадка или белой мутн наблюдаться не должно.

10 мл 25% раствора аммиака аналогичным способом испытывают с Ba^{2+} , предварительно подкислив пробу соляной или азотной кислотой.

б) **Хранение растворов аммиака в лаборатории и очистка его.** Хранится раствор аммиака в стеклянной посуде с притертыми пробками вдали от нагревательных приборов (во избежание разрыва склянок). Для очистки продажного раствора аммиака от органических оснований его смешивают с 1—2% раствором перманганата калия и перегоняют. Газообразный аммиак промывают концентрированным раствором едкого натра (1 : 1) и насыщают им (при охлаждении льдом) судебнохимически чистую дистиллированную воду. Для очистки продажного водного раствора аммиака от мышьяка, что особенно важно в судебнохимическом анализе, можно пользоваться гидратом окиси железа. Для этого смешивают равные объемы 2,5% раствора аммиака и 22% раствора железных квасцов, взбалтывают, осаждают гидрат окиси железа, осадок промывают холодной водой, затем сильно и долго взбалтывают с исследуемым аммиаком и спустя час профильтровывают.

2. Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

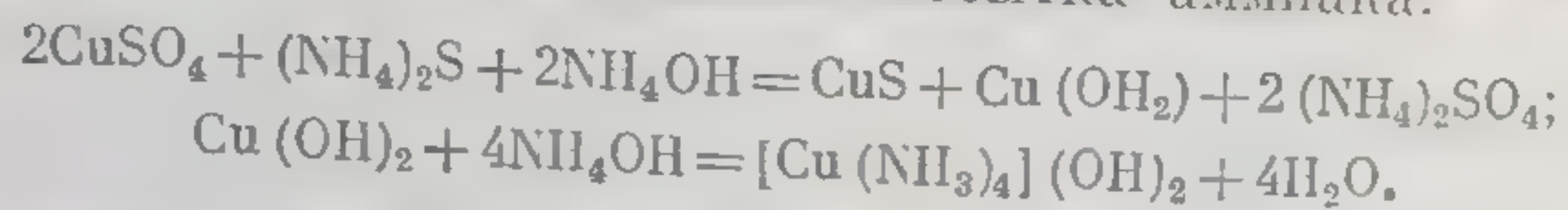
Сульфид аммония обычно готовят в лаборатории путем насыщения судебнохимически чистого водного раствора аммиака очищенным от мышьяка сероводородом. При насыщении сероводородом концентрированных растворов аммиака реакция идет в две стадии:



Для установления момента окончания насыщения NH_4OH сероводородом рекомендуется следующая проба. Время от времени из сосуда, в котором ведут насыщение NH_4OH сероводородом, отбирают небольшую пробу (2—3 мл) жидкости. К этой пробе добавляют 5—10% раствора сульфата меди. Выпавший осадок сульфида меди CuS отфильтровывают и определяют реакцию фильтрата — кислая реакция указывает на избыточное насыщение сероводородом:



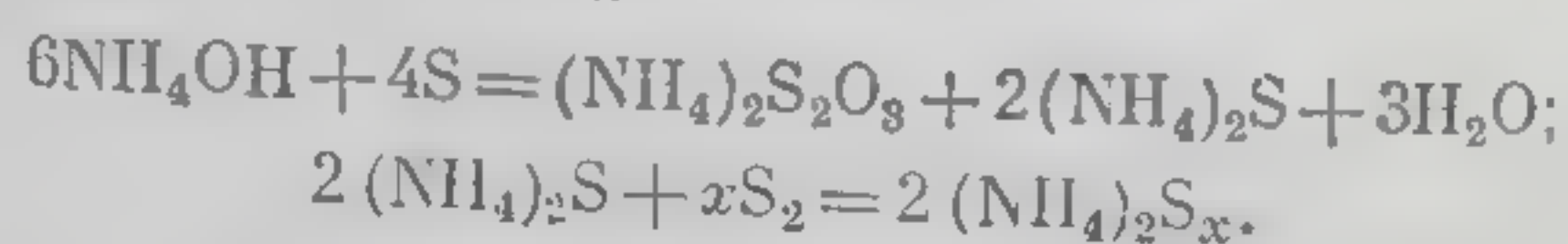
Если фильтрат не имеет кислой реакции, осадок CuS прямо на фильтре обрабатывают водным раствором аммиака — синее окрашивание фильтрата свидетельствует о наличии избытка аммиака:



Показателем точной нейтрализации является отсутствие кислой реакции фильтрата и синего окрашивания его.

Сульфид аммония готовят в лабораторий небольшими порциями для работы с ним в течение сравнительно непродолжительного времени (до 1 месяца). Хранят его в стеклянной посуде с притертой пробкой вдали от нагревательных приборов (в вытяжном шкафу).

Под влиянием воздуха растворы сульфида аммония желтеют, давая полисульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$.



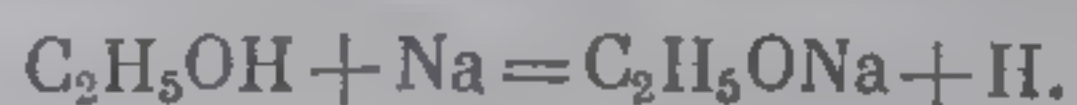
3. Гидрат окиси натрия (едкий натр— NaOH) и гидрат окиси калия (едкое кали— KOH)

Едкий натр и едкое кали, особенно первый из них, широко применяются в судебнохимических лабораториях, как и вообще в химических лабораториях. В зависимости от способа производства, а также в связи с хранением в стеклянной посуде, они (особенно раствор едкого натра) могут содержать соединения мышьяка. В то же время судебнохимически чистые едкий натр и едкое кали не должны содержать соединений мышьяка и других металлов, Cl^- , SO_4^{2-} .

а) **И с с л е д о в а н и е** едкого натра и едкого кали. Для испытания на отсутствие соединений мышьяка 10 г едкого натра или едкого кали растворяют в 20 мл дистиллированной воды. Прозрачный раствор подкисляют разведенной судебнохимически чистой серной кислотой. Одну половину полученного раствора испытывают на отсутствие мышьяка с бром- или хлорортутной бумагой или в аппарате Марша, другую половину насыщают сероводородом, закрывают корковой пробкой и оставляют на сутки — образования осадка или изменения цвета жидкости наблюдаться не должно. Осадок или помутнения не должно быть и при последующем подщелачивании жидкости после насыщения сероводородом водного раствора аммиака.

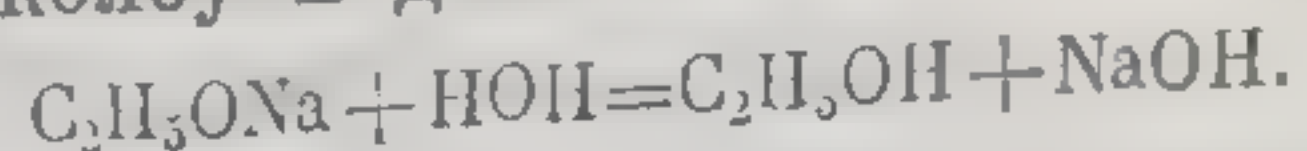
Для испытания едких щелочей на отсутствие в них хлоридов (едкие щелочи применяются в судебнохимическом анализе для отщепления органически связанного галогена) 5—10 мл 10% раствора едкого натра подкисляют до явно кислой реакции азотной кислотой, не содержащей Cl^- , и испытывают реакцией с Ag^+ — осадка или мути белого цвета получаться не должно.

б) **П р и г о т о в л е н и е** едких щелочей, не содержащих Cl^- . Приобрести едкие щелочи, не содержащие Cl^- , очень трудно. В случае необходимости иметь такую щелочь¹ NaOH готовят в лаборатории. Для этого 2—3 г чистого металлического натрия, очищенного под керосином от корочки окислов и взвешенного, постепенно вносят в стакан со 100 мл этилового спирта. Происходит реакция:



¹ Для доказательства наличия ядовитых галогенопроизводных в объектах исследования или количественного определения их.

Когда весь металлический натрий растворится, этилат натрия пере-
ливают в литровую колбу и доливают до метки прокипяченной водой:



Раствор соответствует 0,1 н. раствору едкого натра.

§ 4. СОЛИ

Из солей в судебнохимическом анализе имеют значение: 1) карбонаты натрия, аммония и реже калия; 2) нитраты натрия и аммония; 3) хлорат калия, или бертолетова соль; 4) сульфит натрия; 5) до некоторой степени хлориды натрия и аммония.

1. Карбонаты натрия Na_2CO_3 , аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и калия K_2CO_3

Из примесей, содержащихся в карбонатах, наибольшую опасность в смысле влияния на результат судебнохимического исследования представляют соединения мышьяка и солей тяжелых металлов. Особенно опасен мышьяк, так как карбонаты натрия и аммония применяются при сплавлении сульфидов V аналитической группы для дальнейшего обнаружения или исключения соединений мышьяка. Для испытания на отсутствие соединений мышьяка 10 г соли нагревают с разведенной серной кислотой (судебнохимически чистой) до начала выделения тяжелых паров серного ангидрида. Остаток разбавляют 10 частями воды и испытывают на мышьяк и другие металлы, как это описано при кислотах.

2. Нитраты натрия и аммония NaNO_3 и NH_4NO_3

Нитраты натрия и аммония в практике судебнохимического анализа применяются в химических операциях, связанных с изолированием соединений мышьяка и солей тяжелых металлов. Поэтому в судебной химии к ним предъявляется одно основное требование: быть судебнохимически чистыми от мышьяка и солей тяжелых металлов.

Для исследования на отсутствие в нитратах натрия и аммония соединений мышьяка и солей группы сероводорода 20 г испытуемой соли исследуют, как это описано при карбонатах, с той только разницей, что после обработки соли серной кислотой нагревание с повторным разбавлением остатка водой продолжают до полного удаления окислов азота¹. Это определяют по отрицательной реакции капли исследуемого раствора с дифениламином в концентрированной серной кислоте, не содержащей азотной. Остаток по удалении окислов азота смешивают с дистиллированной водой и раствор делят на 2 части, одну из которых исследуют на отсутствие мышьяка (реакция с HgBr_2 или AgNO_3 и способ Марша), в другую — на отсутствие солей тяжелых металлов (с сероводородом).

3. Хлорат калия (бертолетова соль) KClO_3

Хлорат калия до последнего времени в больших количествах (до 30—50 г) применялся в качестве окислителя (вместе с соляной кислотой) для обработки биоматериалов с целью изолирования из них соединений мышьяка и солей металлов. В настоящее время применение этого реактива резко сократилось.

В зависимости от способа получения хлорат калия может содержать недопустимые для целей судебнохимического анализа примеси солей мышьяка, свинца, цинка и бария.

¹ Учащиеся часто не учитывают этого, забывая, что в присутствии азотной кислоты нельзя обнаружить мышьяк реакциями, основанными на его восстановлении.

И с с л е д о в а н и е б е р т о л е т о в о й с о л и. Для исследования бертолетовой соли на отсутствие в ней мышьяка 20 г соли растворяют в воде, медленно разлагают на нагретой до 50—60° водяной бане концентрированной судебной химически чистой соляной кислотой, разбавляют водой, хлор удаляют нагреванием до 50—60° и большую часть жидкости испытывают на мышьяк и соли металлов, как это описано при кислотах (осаждение сероводородом в кислой и щелочной средах). Другую часть жидкости нагревают с разведенной серной кислотой и оставляют на некоторое время — мути или осадка образовываться не должно (отсутствие Ba^{2+}).

Для очистки соль многократно перекристаллизовывают. Очистка может быть произведена также гидратом окиси железа.

При работе с хлоратом калия необходимо учитывать его свойства: при содержании в $KClO_3$ горючих примесей (бумага, уголь, сера и др.) препарат нельзя ни нагревать, ни растирать в ступке, так как возможен сильный взрыв. Нельзя также держать рядом концентрированную серную кислоту во избежание перепутывания ее с соляной кислотой (например, при проведении разложения $KClO_3 + HCl$):



При достаточной концентрации ClO_2 может произойти взрыв.

§ 5. МЕТАЛЛЫ

Металлический цинк

Продажный химически чистый цинк часто содержит недопустимую для судебной химического анализа примесь мышьяка, обнаруживаемую судебной химическими методами. В то же время при проведении судебной химического анализа расходуются значительные количества этого металла (20 г).

И с с л е д о в а н и е ц и н к а. Для исследования цинка на отсутствие в нем соединений мышьяка 20 г цинка испытывают в аппарате Марша в течение 2 часов. В качестве предварительного испытания производят пробу с бромортутной бумажкой и 2—5 г цинка в течение двух часов.

Для судебной химических исследований необходимо приобретать цинк, свободный от мышьяка, так как очистка его в лабораторных условиях представляет значительные трудности¹.

Кроме реактивов, перечисленных в данном разделе, судебный химик может встретить много других. Зная количества того или иного реактива, применяемого в судебной химическом исследовании, методику судебной химического анализа, а также имея представление о примесях, зависящих от способа изготовления того или иного препарата, судебный химик всегда без особого труда может выработать методику проверки и исследования реактивов, применяемых им в анализе. Представление о проверке некоторых реактивов (мочевина, KJO_4 , Na_2SO_3 и др.) на чистоту их от тех или иных примесей мы дадим в процессе изложения специальной части судебной химии. Этому же в значительной степени могут помочь некоторые специальные справочники и руководства, а главное — химическая подготовка эксперта.

Занимающемуся производством судебных химических анализов особенно важно всегда помнить одно — реактивы, посуда, аппараты должны быть свободны (в судебной химическом отношении) от примесей тех веществ, которые судебный химик старается обнаружить или исключить с их помощью.

¹ Об очистке цинка в лабораторных условиях см.: Ю. Ю. К а р я к и н. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1947; М. К. Ф о к и н а. Лабораторная практика, 1937, т. 12, № 7, стр. 42; А. В. Н и к о л а е в. Руководство к анализу фуража, отравленного ОВ, 1939, стр. 119; G a d a m e r. Lehrbuch der chemischen Toxicologie, 2 Aufl., 696, 1924; Chem. Zbl., 1932, II, 95.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методическое письмо Главного судебно-медицинского эксперта Министерства здравоохранения СССР по обязательной проверке соляной кислоты на присутствие солей ртути при судебно-химических исследованиях от 31/XII 1951 г.
 2. П. И. Воскресенский. Техника лабораторных работ. Госхимиздат, 1947.
 3. Химические реактивы и препараты. Справочник под общей редакцией доктора химических наук В. И. Кузнецова. Госхимиздат, 1953.
 4. Ю. Ю. Карякин. Чистые химические реактивы. Руководство по лабораторному приготовлению неорганических препаратов. Госхимиздат, 1947.
-

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раздел I

СУДЕБНОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИОМАТЕРИАЛА НА НАЛИЧИЕ ЯДОВИТЫХ И СИЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Наиболее сложным вопросом, которому в судебной химии отводится главное место, является исследование различных объектов биологического происхождения для установления наличия или отсутствия в них ядовитых или сильнодействующих веществ. Поэтому не случайно, что понятия «судебная химия» и «судебнохимическая экспертиза» часто отождествляются с судебнохимическим исследованием именно трупного материала и других объектов биологического происхождения на наличие ядов или с «химико-токсикологическим исследованием» — одним из самых старых, больших и сложных разделов судебной химии.

§ 1. ПОНЯТИЕ «ЯДОВИТОЕ ВЕЩЕСТВО»

В токсикологии «ядовитым веществом», или «ядом», называют (условно) такое вещество, которое, будучи введено в организм в малых количествах и действуя при определенных условиях на организм химически или физико-химически, способно вызвать болезнь или смерть организма.

Отравлением, или интоксикацией, в токсикологии называют нарушение функций организма под влиянием яда, что может закончиться расстройством здоровья или даже смертью организма.

Действие химических «ядов» на организм зависит от ряда факторов: химического строения, количества введенного вещества, его физических и химических свойств, условий применения, состояния организма и др. Одно и то же химическое вещество (морфин, стрихнин, соединение ртути или мышьяка и др.) в зависимости от ряда факторов может являться и лекарственным веществом, и ядом.

Вопросы о действии химических веществ на организм лежат вне области химии и разбираются в соответствующих руководствах по фармакологии и токсикологии. В задачу же судебного химика входит обнаружение и определение в вещественных доказательствах химическими, физико-химическими, иногда и физическими способами тех химических веществ, на которые токсикология указывает как на вещества ядовитые. Решение этой задачи не всегда легко осуществимо.

Ядовитое вещество, будучи введено в организм, прежде всего распределяется по отдельным органам и, как правило, неравномерно. Часть его удаляется из организма с рвотой, мочой, экскрементами и т. п. Наконец, вещество, введенное в организм, нередко подвергается в нем различным изменениям, превращениям в новые вещества, часто являющиеся естественными составными частями организма. Например, конечными продуктами превращения винного спирта являются H_2O и CO_2 , входящие всегда в состав тканей организма. Фосфор, введенный в организм, через тот или иной промежуток времени окисляется до фосфорной кислоты — одной из составных частей любого животного организма.

Задача судебного химика нередко осложняется и тем, что многие из веществ, на которые токсикология указывает как на яды, содержатся в исследуемом материале в качестве макро- или микроэлементов (Zn, Cu, As и др.). Возникает необходимость количественного определения искоемых веществ, в ряде случаев дачи правильной, научно обоснованной оценки результатов судебнохимического анализа.

Учитывая все сказанное, судебный химик в заключении своего исследования никогда не должен говорить об «отсутствии» того или иного вещества в объекте исследования, он должен говорить лишь об обнаружении или необнаружении того или иного вещества в судебнохимическом материале, а в случае качественного обнаружения — и о количестве найденного вещества. Решение вопроса о том, было найденное судебным химиком вещество «ядом» или нет, принадлежит уже не химику. Этот вопрос позднее решают судебномедицинский эксперт, представители судебно-следственных органов, а может быть комиссия из нескольких специалистов, учитывая результаты судебнохимического исследования, обстоятельства дела, материалы предварительного следствия, акт судебномедицинского исследования трупа и другие данные.

§ 2. ПЛАН СУДЕБНОХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВЕННЫХ ДОКАЗАТЕЛЬСТВ БИОЛОГИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Вещественные доказательства, в том числе вещественные доказательства биологического происхождения, представляют большую ценность. Их судебнохимическое исследование может оказать большую услугу судебно-следственным органам при решении вопросов об отравлении или медицинским учреждениям при решении вопросов о подозрении на отравление. В последнем случае исследование, например мочи, рвотных масс и других объектов, может помочь врачу в принятии соответствующих мер для ликвидации последствий отравления. В то же время вещественные доказательства биологического происхождения в большинстве случаев буквально неповторимы (нельзя взять второй раз на исследование тот же желудок, ту же печень, те же самые рвотные массы), а потому требуют к себе со стороны эксперта чрезвычайно вдумчивого отношения. Эксперт-химик всегда должен расходовать вещественные доказательства с максимальной пользой для разрешения поставленных перед ним вопросов. Особенно остро стоит этот вопрос перед судебным химиком при исследовании им таких вещественных доказательств, как внутренние органы трупа человека, рвотные массы, моча и т. п.

Из ценности и неповторимости вещественных доказательств вытекает необходимость составления четкого плана судебнохимического исследования вещественных доказательств, прежде чем производить судебнохимическое исследование.

План судебнохимического исследования определяется:

1. Вопросами, которые ставят перед судебным химиком соответствующие органы и лица (следователь, прокурор, судебномедицинский эксперт и т. п.). Эти вопросы в первую очередь определяют, чем будет данное судебнохимическое исследование: а) обнаружением и определением ядовитых или сильнодействующих веществ в целях дальнейшего установления причины смерти (например, при исследовании внутренних органов) или предупреждения последствий отравления (моча, рвотные массы); б) доказательством фальсификации тех или иных веществ другими веществами (например, в пищевом продукте или напитке); в) установлении подлинности тех или иных химических веществ (например, лекарственных препаратов) и т. д.

2. Данными препроводительных документов: обстоятельства дела, акт судебно-медицинского исследования трупа, история болезни и т. п.
3. Наружным осмотром вещественных доказательств (характер объекта исследования, окраска его, специфический запах, инородные включения в объект и т. д.).
4. Предварительными испытаниями.

§ 3. НАРУЖНЫЙ ОСМОТР И ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Наружный осмотр доставленных в лабораторию вещественных доказательств, наблюдения и некоторые предварительные испытания объекта исследования могут дать судебному химику иногда чрезвычайно ценные указания, тем или иным способом направить все его исследование. По отношению к внутренним органам трупа предварительные испытания в ряде случаев могут ориентировать химика-эксперта на производство частичного (вместо полного) судебно-химического исследования или, наоборот, на расширение круга веществ, на наличие которых будет производиться исследование. Предварительное наблюдение или предварительные испытания никогда не дают права судебному химику делать на основании их заключение о наличии или отсутствии тех или иных веществ.

Для дачи заключения необходимо серьезное исследование с доказательством наличия или отсутствия интересующих соответствующие органы веществ убедительными химическими реакциями. Наблюдение объекта исследования и предварительные испытания могут только ориентировать химика-эксперта в том или ином отношении. Поэтому для производства предварительных испытаний можно расходовать только минимальные количества ценного вещественного доказательства. В ряде случаев такое испытание (например, при определении pH среды) можно произвести, почти не расходуя объекта исследования.

Для составления плана дальнейшего судебно-химического исследования в качестве предварительного наблюдения и предварительных испытаний имеет значение следующее.

1. Установление характера объекта, его консистенции и морфологического состава

Например, при внутренних органах трупа имеет значение установить, какие органы или части их доставлены на исследование.

2. Установление факта отсутствия или наличия консервирования вещественных доказательств

Консервирование некоторых вещественных доказательств (внутренние органы трупа) при пересылках их на большие расстояния при теплой или жаркой погоде допускается чистым винным спиртом.

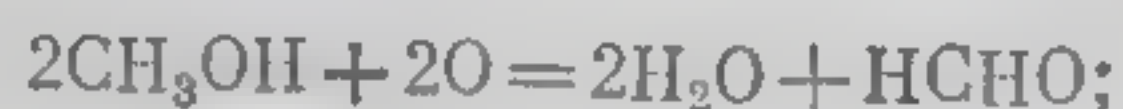
Разумеется, что консервирование винным спиртом не должно иметь места, если эти вещественные доказательства направлены для исследования на наличие винного спирта или нитритов. Установить факт консервирования при осмотре объекта исследования важно, так как некоторые дальнейшие химические операции, например разрушение органических веществ концентрированными серной и азотной кислотами, несовместимы с наличием спирта в объекте исследования и потребуют его удаления. Если подлежащий исследованию материал консервирован винным спиртом, об этом обычно можно найти указания в акте судебно-медицинского

исследования трупа или других препроводительных документах. В некоторых случаях такие указания, однако, ошибочно отсутствуют.

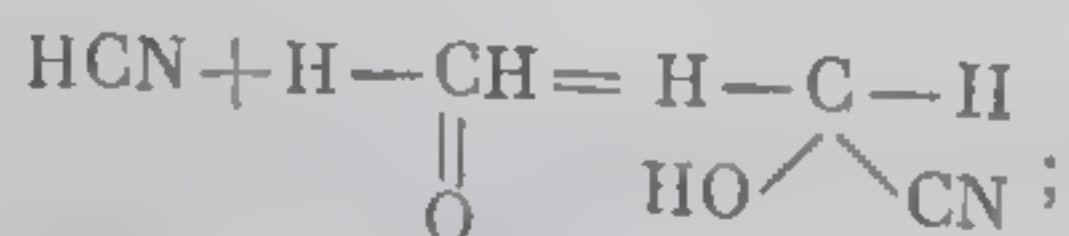
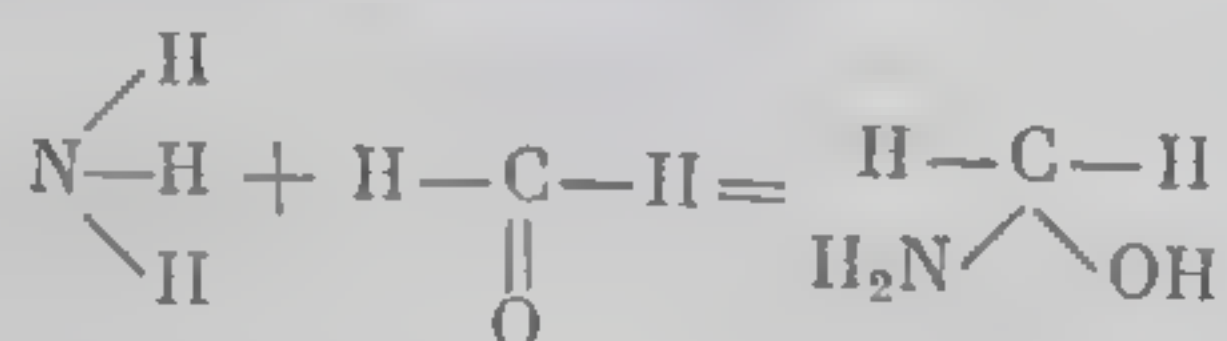
В тех случаях, когда доставленный объект консервирован винным спиртом, вместе с вещественными доказательствами в лабораторию должна быть направлена контрольная проба этого винного спирта в тех количествах, которые употреблены на консервирование. Если контрольная проба спирта отсутствует, судебный химик обязан составить акт осмотра вещественных доказательств и в нем отметить отсутствие контрольной пробы консерванта. Акт направляется судебным (или другим, направившим вещественные доказательства на судебнохимическое исследование) органам с указанием на неправильность направления объектов для исследования их.

Бывают случаи (хотя и редко), когда направляемый на судебнохимическую экспертизу материал консервируется формалином, глицерином, фенолом и другими веществами, введение которых в объект исследования оказывает вредное влияние на результаты судебнохимического анализа и рассматривается как «преступное» консервирование. Такое вещество, как формалин, само является ядом и входит в круг судебнохимического исследования. Формалин, введенный в объекты исследования:

а) затрудняет обнаружение метилового спирта (аналитическое обнаружение которого основано на превращении его в формальдегид) по уравнению:



б) способствует уничтожению ряда химических веществ, которые токсикология рассматривает как ядовитые (например, NH_3 , HCN). NH_3 , HCN , вступая во взаимодействие с формалином, уничтожаются и ускользают от обнаружения их химиком-экспертом:



в) затрудняет и усложняет судебнохимическое исследование на целый ряд других веществ.

Не менее вредными в качестве консервантов, затрудняющих дальнейшее судебнохимическое исследование, являются фенол и глицерин.

В тех случаях, когда формалин по резкому характерному запаху и последующим химическим реакциям обнаружен химиком-экспертом, необходимо составить акт с указанием возможности влияния наличия формалина на результат судебнохимического исследования и переслать этот акт органам, направившим вещественное доказательство на анализ.

3. Определение запаха объекта исследования

Специфический запах некоторых химических веществ может дать судебному химику ценные наводящие указания и ориентировать его в составлении плана судебнохимического исследования. Примерами могут быть: горькоминдальный запах при наличии синильной кислоты, нитробензола или бензойного альдегида; запах винного спирта, особенно денатурированного (запах пиридиновых оснований); характерный запах сивуш-

ных масел, фенола, дихлорэтана и др. Естественно, что продукты гниения биологического материала могут маскировать запах тех или иных веществ.

4. Наблюдение цвета объекта исследования

Наблюдение цвета нередко дает ценные наводящие указания судебному химику. Так, можно наблюдать характерное желтое окрашивание при наличии в объекте исследования пикриновой кислоты, акрихина, азотной кислоты (ксантопротеиновая реакция на белок), хроматов, некоторых анилиновых красителей. Зеленое, синее или фиолетовое окрашивание наблюдается иногда при солях меди и некоторых анилиновых красителях. Черное окрашивание слизистой оболочки желудка или одежды (с обугливанием) может дать указание на наличие концентрированной серной кислоты и т. д.

Из многочисленных материалов Научно-исследовательского института судебной медицины можно привести ряд примеров, как окраска объекта исследования помогла судебным химикам правильно ориентироваться в составлении плана исследования, а судебноследственным органам—сделать из судебнохимического исследования определенные полезные выводы. Так, например, изумрудно-зеленая окраска содержимого желудков коров и лошадей, а также горохового супа ориентировала судебных химиков на исследование в первую очередь на наличие соединений мышьяка и меди, а судебноследственным органам дала возможность выяснить вопрос об источнике отравления (швейнфуртская зелень). Розовая окраска кристаллического остатка в чайной чашке помогла решить вопрос о том, что содержащийся в ней остаток сулемы, окрашенный эозином, мог быть медицинским препаратом сулемы. Фиолетовая окраска тканей человека и доставленной жидкости навела на мысль, что примененная ошибочно вместо лекарства наружно жидкость может представлять собой химические фиолетовые чернила.

5. Осмотр и анализ инородных включений в объекте исследования

Доставленный на исследование материал тщательно осматривается сначала невооруженным глазом, а затем с помощью лупы, и даже при малом увеличении под микроскопом. При таком предварительном исследовании объекта можно найти в нем инородные включения: фарфоровидные



Рис. 4. Семена чилибухи.

крупинки As_2O_3 , призматические кристаллы стрихнина, зеленые частицы надкрылий щанских мушек, семена растений (иногда ядовитых растений), другие части растений и т. д. (рис. 4, 5, 6 и 7).

При осмотре доставленного на исследование желудка вместе с содержимым его раскладывают на большой, хорошо вымытой, фарфоровой тарелке и тщательно осматривают при помощи лупы. Все подозрительные инородные включения (частицы, напоминающие фарфоровидные крупинки мышьяковистого ангидрида, кристаллы, части растений, семена, части грибов и т. п.), отбирают при помощи чистого пинцета и затем исследуют отдельно. При анализе частей растений, грибов, семян, частиц надкрылий

шанских мушек, кусочков индийской конопли и т. п. полезна консультация, а иногда даже передача части исследования специалисту фармакогносту. Для отделения твердых включений при осмотре вещественных доказательств, например желудка с содержимым, иногда удобно это содержимое

смешать с дистиллированной водой, слить в конический сосуд или отцентрифугировать в пробирке и только после этого выделившийся осадок исследовать макро- и микроскопическими методами. Такое же отделение осадка и исследование его производят, если вещественным доказательством является жидкость, содержащая взвесь или осадок.

6. Определение реакции среды

Определение реакции среды может многое дать судебному химику в смысле расширения или, наоборот, сокращения объема судебнохимического анализа. Реакцию среды определяют обычно не только с помощью лакмуса, но и с помощью других индикаторов — конго, фенолфталеина и др.

Для определения реакции среды небольшое количество измельченного твердого объекта (внутренние органы трупа, содержимое желудка и т. д.) смешивают в пробирке с небольшим количеством дистиллированной воды, имеющей

нейтральную на лакмус реакцию. В 2 фарфоровые чашки или на фарфоровые пластинки помещают рядом (но без соприкосновения друг с другом) по 2 лакмусовых бумажки — красную и синюю. Части водной вытяжки из объекта при помощи оплавленной стеклянной палочки наносят на лакмусовые бумажки. На 2 другие лежащие рядом бумажки (красную и синюю) наносят капли дистиллированной воды. По изменению окраски лакмуса судят о реакции среды. Бумажки, смоченные дистиллированной водой, являются контрольными. При исследовании реакции среды объекта на лакмус нельзя забывать, что в ряде случаев из стекла химической посуды могут извлекаться следы щелочи, которая нейтрализует или сообщает щелочную реакцию водной вытяжке из объекта исследования. Поэтому необходима соответствующая предварительная проверка употребляемой для определения реакции среды химической посуды. Где это возможно, желательно применение посуды из твердого стекла, из которого вода не извлекает щелочи даже при кипячении.

Кислая реакция объекта на лакмус может быть обусловлена наличием: 1) малых количеств органических кислот, образующихся в результате естественно происходящих в объекте исследования (внутренние органы трупов) процессов кислотного брожения, вызываемого бактериями; 2) свободных кислот; 3) кислых солей сильных кислот; 4) солей тяжелых металлов.



Рис. 6. Клубни веха ядовитого в разрезе.

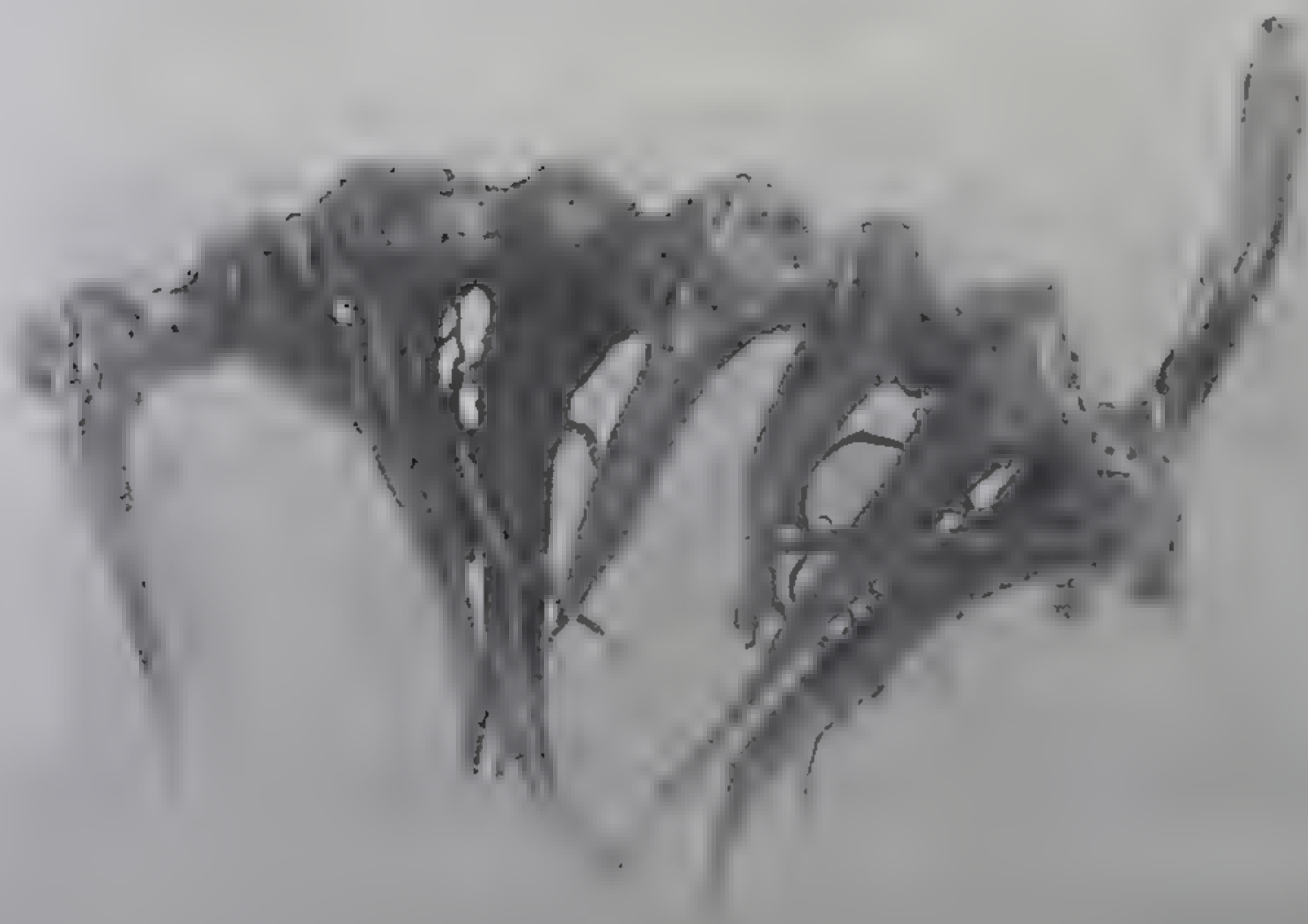
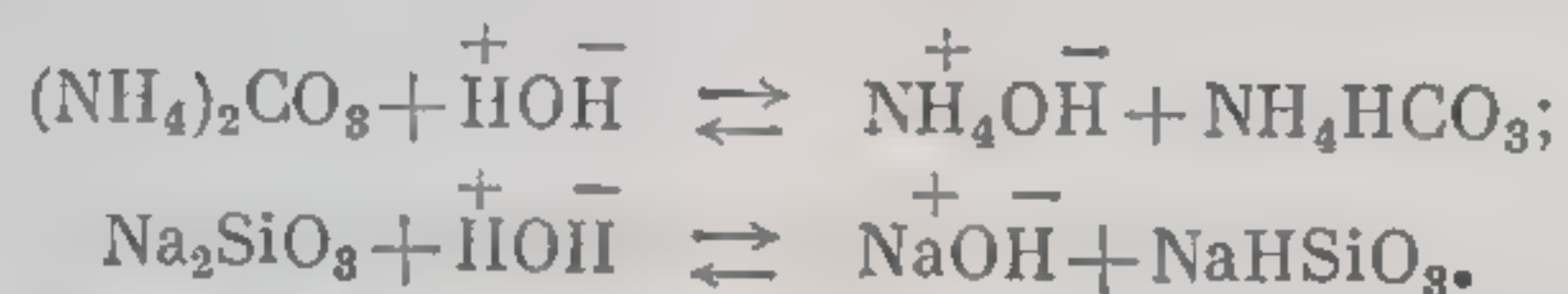


Рис. 7. Клубни аконита джунгарского.

Кислая на лакмус реакция объекта исключает возможность дальнейшего судебнохимического исследования на наличие едких щелочей. При кислой реакции объекта на лакмус, в целях составления плана судебнохимического исследования, необходимо определить реакцию среды еще и по красной бумажке конго (а также тропеолина, диметиламиноазобензола, метилвиолета, что практически делается не так часто). Красная бумажка конго изменяет свой цвет в синий при условии присутствия в объекте исследования свободных минеральных кислот или органических кислот в больших концентрациях, какие обычно не присутствуют при естественном нахождении их в судебнохимическом материале (желудок с содержимым, рвотные массы). Тропеолин и диметиламиноазобензол при аналогичном испытании краснеют, а метилвиолет зеленеет. Положительный результат испытания объекта исследования на бумажку конго (посинение конго) ориентирует судебного химика на производство исследования в первую очередь на наличие в объекте минеральных или органических кислот, введенных в объект исследования извне, а не являющихся естественной составной частью его.

Щелочная реакция объекта на лакмус указывает на наличие в объекте исследования значительных количеств гидроксильных ионов (OH^-). В свою очередь значительное количество этих ионов в объекте исследования может быть обусловлено: 1) наличием карбонатов, а также и растворимых силикатов, дающих ионы OH^- вследствие гидролиза:

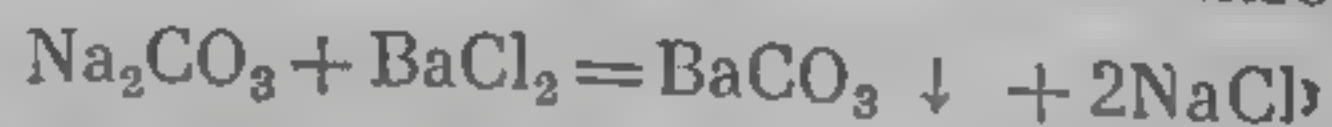


2) наличием едких щелочей, в том числе и гидрата окиси аммония; 3) щелочным брожением биоматериала, вызванным бактериями; при этом в качестве продуктов щелочного брожения образуется аммиак и сероводород и объект приобретает щелочную реакцию на лакмус; 4) наличием некоторых легко гидролизующихся солей слабых кислот и сильных оснований (KCN , NaNO_2 , KNO_2) и др.

Для предварительного исследования вопроса о наличии едких щелочей, карбонатов или растворимых силикатов проделывают следующую реакцию: 1—2 мл водного извлечения из объекта исследования помещают в пробирку из твердого стекла, откуда вода не извлекает щелочей. Прибавляют к жидкости 1—2 капли спиртового раствора фенолфталеина (1:1000)—наблюдается розовое или красное окрашивание, обусловленное гидроксильными ионами. К окрашенной жидкости добавляют избыток раствора хлорида или нитрата бария и взбалтывают. При наличии в исследуемой жидкости едких щелочей окраска фенолфталеина не исчезает (быть может только несколько бледнеет), так как гидроксильные ионы в жидкости сохраняются:



В случае наличия в исследуемой жидкости карбонатов и растворимых силикатов окраска фенолфталеина от действия хлорида бария исчезает:



Реакция чувствительнее при испытании на лакмус, что важно для обнаружения едкой щелочи в присутствии карбонатов. Для этого 1—2 мл испытуемой водной вытяжки смешивают в фарфоровой чашке с избытком раствора хлорида бария, нагревают и часть (1—2 мл) отстоявшейся жидкости вновь испытывают 1—2 каплями этого же раствора (проверка). При отсутствии помутнения каплю жидкости наносят на красную лакмусовую

бумажку, помещенную на фарфоровой пластинке. Рядом кладут красную лакмусовую бумажку, смоченную дистиллированной водой, имеющей нейтральную на лакмус реакцию. Сравнение окрасок двух лакмусовых бумажек даст представление о наличии свободных OH^- , следовательно, покажет наличие едкой щелочи. В присутствии гидрата окиси аммония красная лакмусовая бумажка, посиневшая от действия исследуемой жидкости, обработанной избытком раствора хлорида бария, на воздухе принимает первоначальную красную окраску.

Для предварительного испытания на наличие NH_4OH и H_2S (гниение) поступают следующим образом. Часть объекта исследования (содержимое желудка, рвотные массы) щелочной реакции на лакмус помещают в маленькую коническую колбу. Отверстие колбы закрывают корковой пробкой, к нижней поверхности которой прикреплены 2 или 3 бумажки: а) влажная красная лакмусовая бумажка, б) бумажка, смоченная щелочным раствором ацетата свинца, и г) бумажка, смоченная раствором сульфата меди. При испытании можно наблюдать двоякий результат:

1) красная лакмусовая бумажка, а также «медная» (CuSO_4) бумажка принимают синее окрашивание, причем на воздухе посиневшая лакмусовая бумажка с течением времени вновь краснеет; «свинцовая» бумажка, содержащая ацетат свинца, остается неокрашенной; в таком случае можно предположить о наличии введенного в объект исследования аммиака;

2) если красная лакмусовая и «медная» бумажки синеют, «свинцовая» бумажка буреет или темнеет, то в объекте исследования содержится аммиак и сероводород, т. е. начались процессы гниения, и вести исследование на наличие аммиака уже невозможно.

7. Предварительное испытание фарфоровидных крупинок, подозрительных на мышьяковистый ангидрид (белый мышьяк) As_2O_3

Найденные при осмотре объекта, например желудка с содержимым, белые фарфоровидные крупинки предварительно исследуют следующим образом. Испытуемую крупинку помещают в тугоплавкую тонкую, оттянутую с одного конца и запаянную трубочку. На некотором расстоянии от испытуемой крупинки в начале расширенной трубочки помещают кусочек угля. Сначала уголь, а затем и исследуемую крупинку осторожно, при постоянном вращении трубочки, нагревают, что особенно удобно производить на микрогорелке. Если фарфоровидные крупинки по своему химическому составу являются белым мышьяком As_2O_3 , то на холодных частях трубочки, выше исследуемой крупинки, появляется серо-черное блестящее кольцо металлического мышьяка. По охлаждении трубочки запаянный конец ее отламывают, уголь из трубочки удаляют, а серо-черное блестящее кольцо осторожно, держа высоко над пламенем горелки под углом в 45° , нагре-

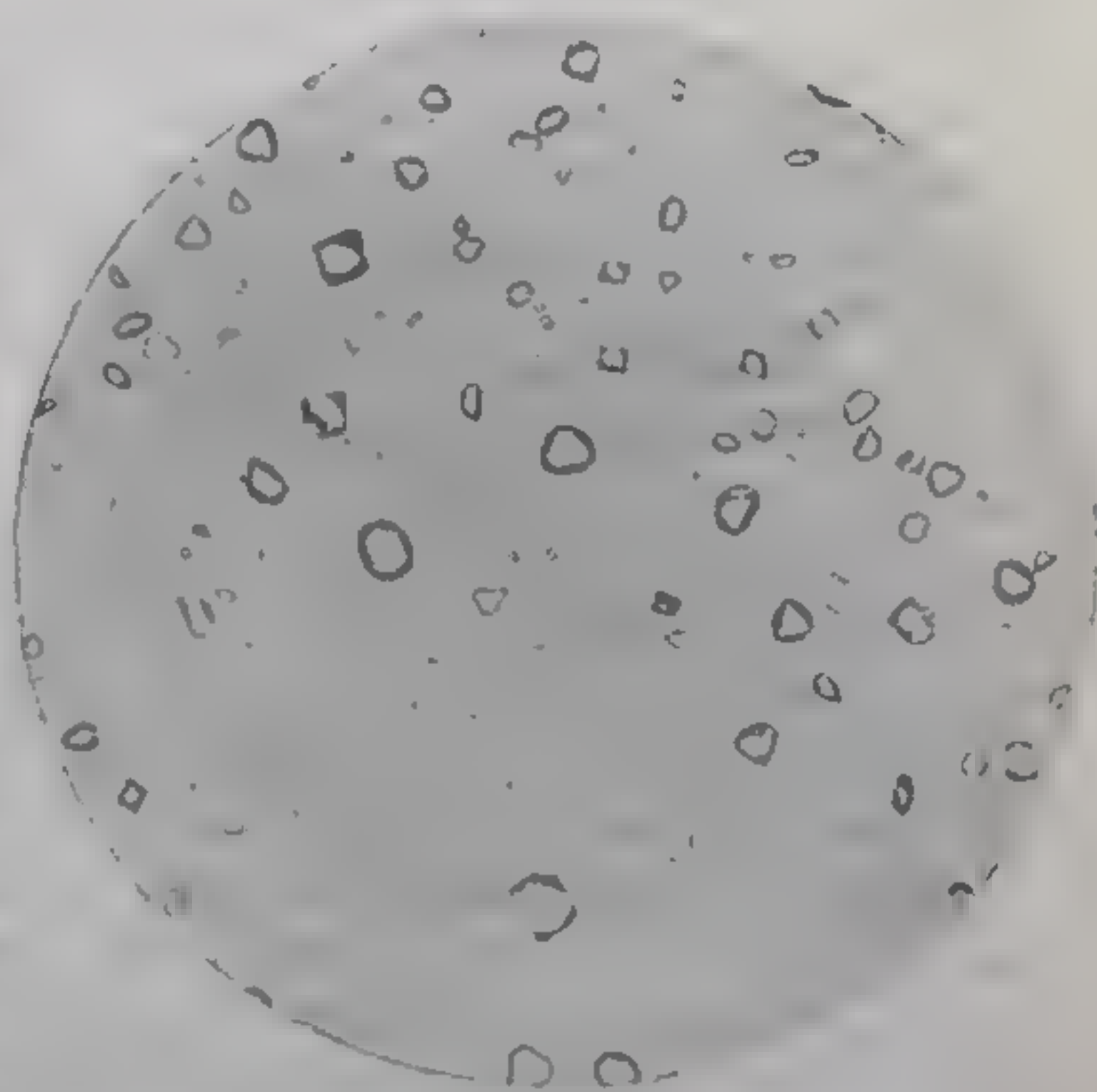
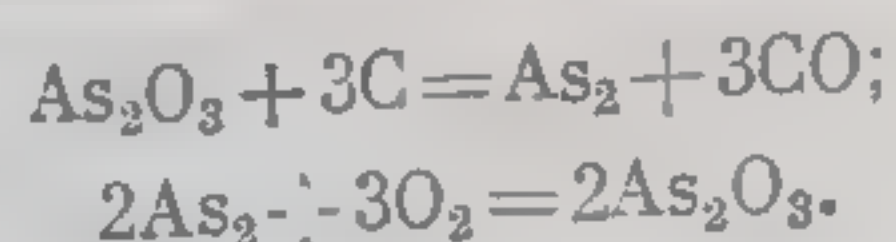


Рис. 8. Кристаллы мышьяковистого ангидрида.

вают. При этом кольцо перегоняется к свободному концу трубочки, давая белый налет мышьяковистого ангидрида:



При рассматривании под микроскопом белого налета (прямо в трубке при малом увеличении) видны характерные блестящие кристаллы мышьяковистого ангидрида в виде октаэдров. Иногда можно наблюдать лишь отдельные грани кристаллов в виде тетраэдров (рис. 8).

Реакция имеет положительное значение. Если при испытании судебный химик наблюдал появление серо-черного кольца металлического мышьяка, а затем блестящие октаэдры мышьяковистого ангидрида, что специфично для мышьяка, то наличие его в испытуемой крупинке можно считать доказанным. Дальнейшее судебнохимическое исследование производится, главным образом, для количественного определения мышьяка. Значение этой реакции, как видим, даже больше, чем значение предварительной пробы.

8. Предварительная проба (Рейнша) на мышьяк

20—25 г объекта исследования, например содержимого желудка, смешивают с 50 мл 18% соляной кислоты (не содержащей свободного хлора) и помещают в колбу емкостью 100 мл. Туда же помещают 2—3 свежечищенных медных спирали. Колбу нагревают сначала на асбестовой сетке в течение 30 минут, а затем также в течение 30 минут на водяной бане. При достаточном содержании мышьяка медь покрывается серым налетом, который простым глазом иногда не бывает заметен. Спираль из колбы (независимо от того потемнели они или нет) вынимают, промывают водой, спиртом и этиловым эфиром. По удалении эфира спираль по очереди помещают в узкую пробирку и осторожно нагревают. Выше нагреваемого места, на расстоянии 2—3 см от дна пробирки, производят охлаждение кусочком фильтровальной бумаги или ватного жгута, смоченными водой. При наличии в объекте исследования мышьяка на холодных частях пробирки появляется белый налет в виде кольца. При микроскопическом исследовании видно, что налет состоит из блестящих кристаллов в форме октаэдров, характерных для мышьяка. Реакцией, по данным А. И. Костяковой¹, удастся обнаружить 0,05 мг As_2O_3 в 20 г трупного материала. Химизм этой реакции достаточно не изучен. Предполагают, что образуются арсениды меди состава Cu_2As , Cu_3As_2 и Cu_5As_2 . Для практики судебнохимического анализа реакция имеет положительное значение, но только в том случае, если при нагревании при доступе воздуха потемневшей медной спирали образуется белый кристаллический (при микроскопическом исследовании) налет.

Одно только потемнение медной спирали без дальнейшего окисления образовавшегося налета и исследования его под микроскопом не должно приниматься во внимание и тем более не должен делаться вывод о нахождении или не нахождении мышьяка только в зависимости от изменения цвета медной пластинки, так как металлы, стоящие в ряде напряжений после меди и представляющие токсикологический интерес, как Hg, As, Bi, Sb, также способны осаждаться на медных спиралях и вызывать изменение их цвета. Потемнение медных спиралей может быть обусловлено, кроме того, и присутствием сульфидов или сероводорода.

¹ Сборник научных работ по судебной медицине и пограничным областям. М., 1955, стр. 271—275.

Необходимо упомянуть, что пробой Рейнша обнаруживается не весь мышьяк, содержащийся в биологическом материале, так как часть мышьяка после описанной обработки остается прочно связанной с белками, а другая часть его оказывается потерянной в результате кипячения с довольно концентрированной соляной кислотой.

9. Предварительная проба (Рейнша) на ртуть

20—25 г исследуемого материала смешивают с концентрированной соляной кислотой, не содержащей свободного хлора и ртути, и помещают в колбу. Туда же кладут 2—3 свежеччищенных медных спирали. Колбу оставляют стоять при комнатной температуре в течение одних суток (соединения ртути, в частности HgCl_2 , летучи и при кипячении могут быть потеряны). На другой день спирали вынимают, промывают водой, спиртом и эфиром и переносят в узкую пробирку, содержащую очень маленький кристалл йода. Пробирку осторожно при постоянном вращении нагревают на микрогорелке. На расстоянии 5—6 см выше нагреваемого места производят охлаждение кусочком фильтровальной бумаги или ватным жгутом, смоченными водой. При наличии ртути на медной спирали (внешние спирали иногда не изменяются в цвете) она возгоняется в виде HgJ_2 и осаждается на холодных частях пробирки в виде красного налета. При микроскопическом исследовании наблюдаются характерные кристаллы в виде ромбов и сростков из них красно-оранжевого или желтого цвета¹.

Реакции придается положительное значение (при условии получения характерных кристаллов HgJ_2).

При наличии в объекте исследования значительных количеств ртути определенным образом ориентировать судебного химика может следующая реакция: небольшое количество объекта исследования (1—2 г) смешивают с несколькими каплями дистиллированной воды и каплю полученной водной вытяжки наносят на свежеччищенную медную или латунную пластинку. При наличии значительных количеств ртути на пластинке может получиться серое пятно, становящееся серебристо-блестящим при растирании, например, кусочком фильтровальной бумаги. Оценка результатов реакции, однако, требует большой осторожности — имели место случаи неправильной ориентировки судебных химиков в случаях некоторого посветления («посеребрения») латунной пластинки при нанесении на нее кислой (желудочного содержимого) испытуемой жидкости.

10. Предварительная проба на синильную кислоту HCN

5—10 г измельченного объекта помещают в небольшую колбу или стаканчик. Сверху закрывают предметным стеклом, на нижнюю поверхность которого нанесена 1 капля 1% раствора нитрата серебра, подкрашенного до василькового цвета метиленовой синей и подкисленная 50% азотной кислотой. Через несколько минут или 1—2 часа, что зависит от количества синильной кислоты в объекте исследования, в капле раствора нитрата серебра AgNO_3 наблюдается появление осадка. При микроскопическом исследовании осадок состоит из тонких спутанных нит голубого цвета (без метиленовой синей кристаллы не окрашены). Реакция применима только по отношению к свежему биоматериалу (сероводород в загнивших объектах образует с нитратом серебра черный осадок сульфида серебра и маскирует кристаллы цианида серебра).

¹ Желтые кристаллы превращаются в красные при внесении в пробирку еще небольшого кристалла йода и легком нагревании.

Часть исследуемого материала (до 100 г) помещают в стакан, подкисляют щавелевой или виннокаменной кислотой и стакан быстро закрывают стеклянной пластинкой, на нижней поверхности которой нанесена висячая капля 1% раствора едкого натра. Через 15—30 минут стеклянную пластинку снимают и к находящейся на ней капле добавляют по 1—2 небольших капли растворов FeSO_4 и FeCl_3 , затем подкисляют до слабокислой реакции 1% раствором соляной кислоты — образование синего осадка или синего окрашивания возможно при наличии производных синильной кислоты. Реакция имеет положительное значение только в случае отсутствия в объекте исследования ферро- и феррицианидов.

§ 4. ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, ИМЕЮЩИЕ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ, И ДЕЛЕНИЕ ИХ НА ГРУППЫ

Количество химических веществ, которые при тех или иных определенных условиях рассматриваются в токсикологии как вещества ядовитые или вредные для человеческого (конечно, и животного) организма, чрезвычайно велико. Химическая природа этих веществ также необычайно разнообразна. Многие из них относятся к органическим веществам более или менее сложного строения, другие — к неорганическим веществам.

Круг веществ, рассматриваемых судебной химией, все же ограничен. Судебная химия изучает методы изолирования, обнаружения и определения только тех химических веществ, которые более или менее часто встречаются как вещества ядовитые. Разумеется, этот круг химических веществ не может быть постоянным в течение длительного времени. Одни вещества вызывают интерес токсикологов и судебных химиков столетиями (мышьяк, ртуть), другие уходят в прошлое, передавая свое место (золото) новым химическим веществам в сравнительно короткое время.

Все ядовитые или сильнодействующие вещества, на которые возможно производство судебнохимических анализов, подразделяются на группы в зависимости от метода, которым они изолируются из различных биоматериалов. Несмотря на некоторую условность такой классификации ядовитых и сильнодействующих веществ, другой, более удобной классификации в настоящее время не существует.

Первая группа ядовитых и сильнодействующих веществ по этой классификации включает многие органические соединения, изолируемые из биоматериала путем перегонки с водяным паром. Сюда же из неорганических веществ относится желтый фосфор, а также частично тетраэтилсвинец, являющийся элементарноорганическим соединением.

Вторая группа ядовитых и сильнодействующих веществ еще более многочисленна. В эту группу входят органические вещества, изолируемые подкисленным спиртом и подкисленной водой и обладающие различной химической природой: вещества нейтральные (антифебрин, фенацетин), кислотного (пикриновая кислота, салициловая кислота) и основного характера (алкалоиды).

Третья группа ядовитых и сильнодействующих веществ включает те из них, для изолирования которых необходимо разрушить (окислить) органические соединения, составляющие объект (биологический) судебнохимического исследования, прежде чем будет произведен качественный и количественный анализ на наличие веществ, интересующих в данный момент судебного химика. Примерами таких соединений могут служить мышьяк, ртуть, свинец и др.

Четвертая группа относятся вещества, изолируемые из объекта водой, — кислоты, щелочи, щелочные соли некоторых ядовитых кислот (азотистой, хлорноватой и др.).

Пятая группа состоит из веществ, требующих особых методов изолирования. Например, дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ) изолируется путем извлечения эфиром; производные фтористоводородной кислоты изолируются после озонения биоматериала в присутствии солей кальция; тетраэтилсвинец и продукты его разложения изолируются и перегонкой с водяным паром, и извлечением подкисленным спиртом, и разрушением органических веществ.

Несколькими методами изолируются и такие соединения, как фосфид цинка.

Наконец, к шестой группе ядовитых веществ относятся газообразные ядовитые и сильнодействующие вещества, как, например, окись углерода, свободный хлор, сернистый ангидрид и многие другие.

В связи с бурным развитием различных отраслей промышленности, расширением синтеза органических веществ, увеличением номенклатуры химических средств для дезинфекции, дезинсекции, дератизации, внедрением в промышленность, сельское хозяйство, быт все новых и новых химических препаратов задачи судебного химика становятся все сложнее, а круг веществ, на наличие которых производится судебнохимическое исследование, непрерывно расширяется.

§ 5. КРУГ ЯДОВИТЫХ И СИЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, ИССЛЕДОВАНИЕ НА КОТОРЫЕ ОБЯЗАТЕЛЬНО

Список химических веществ, на наличие которых судебный химик обязан производить судебнохимический анализ, диктуется постановлением о назначении судебнохимической экспертизы, определением суда, актом судебномедицинского исследования трупа и другими медицинскими документами, обстоятельствами дела, осмотром объекта исследования и предварительными пробами, а также «Правилами судебнохимического исследования».

Согласно § 54 «Правил», при отсутствии специальных и наводящих указаний в круг обязательного судебнохимического исследования входят: 1) вещества, изолируемые перегонкой с водяным паром, а именно: а) синильная кислота и ее соли; б) ядовитые галогенопроизводные — хлороформ, хлоралгидрат, дихлорэтан, четыреххлористый углерод; в) альдегиды — формальдегид; г) спирты — метиловый, этиловый и изоамиловый; д) фенолы; 2) соединения металлов, изолируемые минерализацией, — мышьяк, сурьма, олово, свинец, серебро, ртуть, медь, кадмий, висмут, барий; 3) вещества, изолируемые подкисленным спиртом или подкисленной водой, а именно: а) производные барбитуровой кислоты; б) алкалоиды — стрихнин, бруцин, морфин, его гомологи (кодеин) и синтетические производные морфина (дионин, героин, апоморфин), атропин, кокаин.

При специальных или наводящих указаниях (свойства объекта, образование кристаллических осадков по извлечении хлороформом из кислого раствора, наличие характерных окрасок того или иного извлечения, или образование обильных осадков с общеалкалоидными реактивами, а также данные материалов дела) производятся специальные исследования на наличие: этиленгликоля, тетраэтилсвинца, гексахлорана, ДДТ, фосфора, цинка, марганца, хрома, таллия, фтористоводородной и хлорноватой кислот, некоторых синтетических лекарственных препаратов и т. п.

При положительных результатах предварительных реакций на лакмус, конго, фенолфталеин и другие индикаторы, а также реакций на нитриты и нитраты производится исследование и на эти соединения.

§ 6. ПОЛНЫЙ И ЧАСТИЧНЫЙ СУДЕБНОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Под полным судебнохимическим анализом подразумевается анализ, который включает операции изолирования, обнаружения и определения (с оформлением актом судебнохимической экспертизы) групп веществ, изолируемых перегонкой с водяным паром, минерализацией и извлечением подкисленным спиртом или подкисленной водой и вещества, перечисленные в § 4 данного раздела.

Во всех случаях, когда судебному химику предлагается произвести «исследование (особенно внутренних органов трупа) на наличие ядовитых веществ», он производит **п о л н ы й** судебнохимический анализ. Противоположностью полного судебнохимического анализа является **ч а с т и ч н ы й** анализ, производство которого диктуется специальными указаниями судебноследственных органов или наводящими материалами дела, а также и свойствами объекта исследования.

Раздел II

ГРУППА ВЕЩЕСТВ, ИЗОЛИРУЕМЫХ ПЕРЕГОНКОЙ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Перегонкой с водяным паром изолируются многие органические вещества, из которых в настоящее время представляют токсикологический интерес и имеют судебнохимическое значение следующие:

1) синильная кислота. Стоит на первом месте по ее летучести с водяным паром;

2) ядовитые галогенопроизводные — хлороформ, хлоралгидрат, хлористый этилен, трихлорэтилен, четыреххлористый углерод; сюда же полностью или частично можно отнести ароматические галогенопроизводные — гексахлорциклогексан, или гексахлоран, дихлордифенилтрихлорметилметан, или ДДТ;

3) альдегиды и кетоны алифатического ряда — формальдегид, ацетон;

4) спирты (алкоголи) алифатического ряда — метиловый спирт, этиловый спирт, изопропиловый спирт, бутиловый и изоамиловый спирты (входящие в состав сивушных масел), этиленгликоль;

5) сложные эфиры алифатического ряда — уксусноамиловый эфир, амилнитрит;

6) карбоновые кислоты алифатического ряда — уксусная кислота, молочная кислота;

7) сероуглерод;

8) металлоорганические соединения жирного ряда; из них в значении ядовитого вещества встречается тетраэтилсвинец¹;

9) ароматические углеводороды — бензол, толуол, ксилолы;

10) нитропроизводные и амины ароматического ряда — нитробензол, анилин;

11) фенолы и фенолокислоты ароматического ряда — фенол, крезолы, салициловая кислота.

Из веществ неорганических в токсикологии рассматриваются как ядовитые и перегоняются с водяным паром фосфор и первые продукты его окисления (например, фосфорноватистая и фосфористая кислоты) или восстановления (например, фосфористый водород).

Глава 1

ИЗОЛИРОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ, ПЕРЕГОНЯЕМЫХ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Перегонка с водяным паром широко применяется как в лабораториях, так и в химической промышленности в целях получения вещества в чистом виде. В судебнохимической практике перегонкой с водяным паром дости-

¹ Рассматривается как производное свинца.

гается изолирование ядовитых и сильнодействующих веществ из массы биологического материала, составляющего объект исследования (внутренние органы трупов, рвотные массы, пищевые продукты и т. п.).

Особенно удобно изолировать перегонкой с водяным паром химически-вещества, трудно растворимые (практически нерастворимые) в воде, — толуол, нитробензол, дихлорэтан и др. При нагревании смеси из двух таких практически нерастворимых друг в друге веществ каждое из них будет увеличивать упругость своих паров независимо от другого вещества смеси. Когда упругость паров смеси достигнет атмосферного давления (точнее, превысит его на бесконечно малую величину), смесь закипит и оба вещества начнут перегоняться. Так как сумма упругостей паров обоих веществ равна атмосферному давлению, температура перегонки смеси будет ниже температуры кипения каждого из двух веществ в чистом виде.

Изолирование перегонкой с водяным паром особенно выгодно в тех случаях, когда изолируемое вещество кипит при очень высокой температуре или разлагается при температуре кипения. Примером может служить тетраэтилсвинец, который перегоняется при высокой температуре с разложением. При перегонке же с водяным паром тетраэтилсвинец перегоняется без разложения, что используется и при его получении в чистом виде и при его изолировании из биоматериалов при судебнохимическом исследовании.

Связь между летучестью вещества и молекулярным весом для веществ, нерастворимых друг в друге, выражается уравнением:

$$\frac{W_0}{W_w} = \frac{M_0 P_0}{M_w \cdot P_w}$$

где W_0 и W_w — вес органического вещества и воды в дистилляте, M_0 и M_w — соответствующие молекулярные веса, P_0 и P_w — соответствующие упругости паров.

Для таких веществ, которые растворимы в воде (смешиваются с ней) и вода оказывает влияние на упругость их паров, как, например, кислоты, фенолы, амины, также имеют место свои закономерности, но эти закономерности значительно сложнее. Более летучими с водяным паром здесь оказываются вещества с большим молекулярным весом и более высокой температурой кипения, чем низшие члены гомологического ряда.

Для многих органических веществ способность их перегоняться с водяным паром может быть объяснена образованием нераздельно кипящих (азеотропных) смесей их с водой. Под азеотропной смесью понимают однородную смесь двух жидкостей, состав которой не изменяется при перегонке. Разделение на фракции азеотропных смесей перегонкой не достигается, так как оба вещества перегоняются при постоянной температуре в виде смеси до полного выкипания ее. Из числа веществ летучих с водяным паром и представляющих токсикологический и судебнохимический интерес нераздельно кипящие смеси дают вещества, представленные в табл. 1.

Методика переголки с водяным паром

Перегонка с водяным паром производится в специальном приборе (рис. 9). Исследуемый объект, например 100 г внутренних органов трупа, предварительно тщательно измельчают (при помощи ножниц, придерживая объект пинцетом) и смешивают с дистиллированной водой до густоты кашицы. Объект помещают затем в большую круглодонную колбу 2, которая должна быть заполнена не больше чем на $\frac{1}{3}$ ее объема. Горло колбы закрывают новой (чтобы не внести в объект исследования посторонних веществ) корковой пробкой с двумя отверстиями. Через одно из отверстий

Таблица 1

Азеотропные и неазеотропные смеси некоторых ядовитых и сильнодействующих веществ, летучих с водяным паром¹

№ п/п	Название вещества	Температура кипения	Температура кипения азеотропной смеси	Содержание воды в смеси, весов. %
1	Хлороформ	61,2°	56,1°	2,5
2	Четыреххлористый углерод	76,75°	66°	4,1
3	Ацетон	56,4°	Азеотропной смеси не дает То же	
4	Спирт метиловый	64,7°		
5	Спирт этиловый	78,3°	78,15°	4,43
6	Спирт нормальный пропиловый	97,2°	87,72°	28,31
7	Спирт изопропиловый	82,44°	80,38°	12,10
8	Спирт нормальный бутиловый	117,75°	92,4°	38
9	Спирт изобутиловый	108,00°	89,92°	33,2
10	Спирт изоамиловый	132,06°	95,15°	49,6
11	Этиленгликоль	197,4°	Азеотропной смеси не дает	
12	Этилацетат	77,05°		
13	Амилацетат	148,0°	95,2°	41,0
14	Уксусная кислота	118,5°	Азеотропной смеси не дает	
15	Сероуглерод	46,25°		
16	Бензол	80,2°	69,25°	8,83
17	Толуол	110,7°	84,1°	19,60
18	Мета-ксилол	139°	92°	35,8
19	Фенол	182°	99,6°	90,8
20	Нитробензол	210—285°	98,6°	88 ²
21	Анилин	184,25°	75,0°	81,8
22	Нафталин	218°	98,8°	84
23	Никотин	246°	99,99°	97,5

¹ Д. Хорсли. Таблицы азеотропных смесей. Изд. ИЛ, 1951.

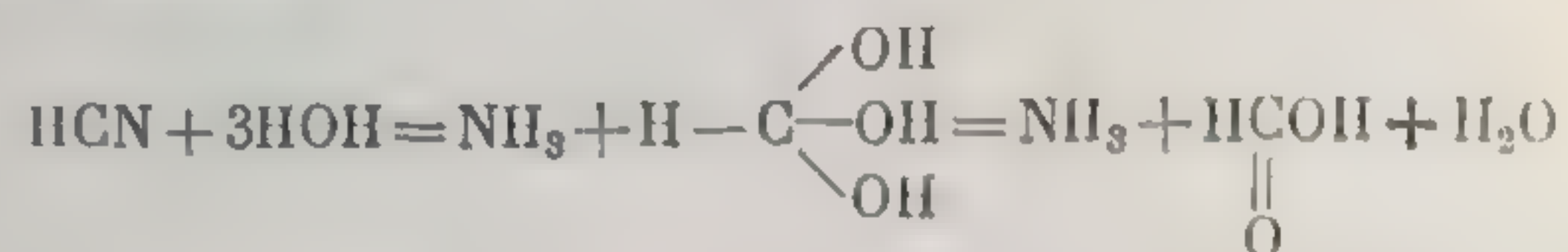
² Объемных процентов.

почти до дна колбы проходит длинная стеклянная трубка, согнутая снаружи под прямым углом. Через другое отверстие в пробку вставлена другая трубка, согнутая в виде буквы Г и заканчивающаяся почти под пробкой, — конец ее в колбе имеет 2—5 см в длину. Первая трубка служит для соединения колбы с парообразователем 1 в стык, чтобы пар не соприкасался с каучуком (это должно соблюдаться при всех соединениях стеклянных трубок каучуком). Вторая трубка соединяет колбу с шариковым холодильником 4, поставленным вертикально. Соединение это осуществляется также при помощи новой корковой пробки. Нижний конец холодильника опускается в приемник — небольшую эрленмейеровскую колбу 5. Целесообразно нижний конец холодильника вставлять в колбу, соединенную при помощи пробки и П-образной стеклянной трубки с другой такой же колбой.

Парообразователем может служить металлический паровичок или большая стеклянная колба, приспособленная соответствующим образом для получения пара и снабженная трубкой для уравнивания давления. В качестве приемников служат конические колбы на 25 и 100 мл.

Когда все части прибора для перегонки с водяным паром подготовлены и соединены, парообразователь нагрет, объект исследования в колбе (во избежание потери легко летучих веществ) помещен в холодную водяную баню 3, содержимое колбы быстро подкисляют виннокаменной или щавелевой кислотой, колбу с объектом также быстро соединяют с парообразо-

вателем и начинают нагревать водяную баню под объектом исследования и парообразователь. Применяют щавелевую или виннокаменную кислоту, а не минеральные кислоты, так как они не гидролизуют такие вещества, как синильная кислота



или сернистый эфир фенола, образующийся, например, в кишечнике под влиянием гниения:

В первом случае ядовитое вещество было бы «неоткрыто» (уничтожено при неправильном ведении анализа), во втором, наоборот, «пере-

открыто» (также при неправильном ведении анализа). Пропускание готового пара вместо образования его в самой колбе с объектом исследования с добавленной водой важно потому, что при пропускании пара колбу с объектом можно нагревать (чтобы не конденсировались пары) на водяной бане, тогда как образование пара в колбе потребовало бы нагревания на голом огне или масляной бане (при температуре выше 100°) и могло бы повести к разложению веществ на стенках колбы выше уровня воды и даже к образованию следов синильной кислоты за счет подгорания белковых веществ. Перегонка должна проводиться по возможности медленно.

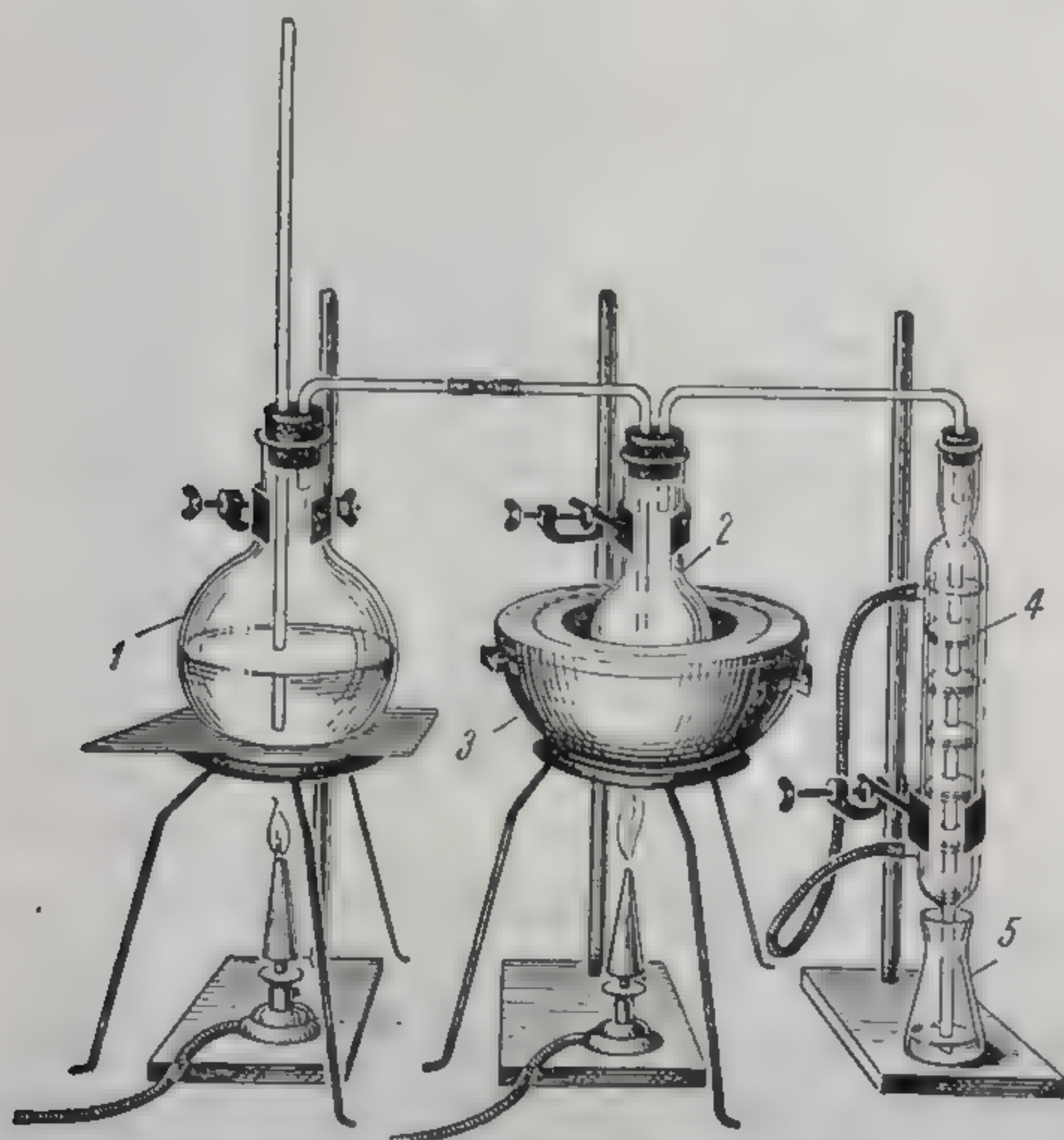


Рис. 9. Прибор для перегонки с водяным паром. 1—парообразователь; 2—колба с объектом; 3—водяная баня; 4—шариковый холодильник; 5—приемник.

Первый дистиллят в объеме 15 мл собирают в заранее приготовленную коническую колбу, содержащую 2 мл 5% раствора едкого натра, остальные дистилляты по 25—50 мл собирают в последующие 2—3 колбы, также подготовленные заранее¹. Для качественного исследования продукта перегонки с водяным паром в большинстве случаев бывает достаточно собрать 15 мл первого и 25 мл второго дистиллята².

При положительных результатах реакций на то или иное вещество, имеющее судебнохимическое значение, перегонку продолжают до тех пор,

¹ Когда есть данные подозревать наличие хлоралгидрата в исследуемом объекте, порядок отбора проб необходимо изменить: в первый приемник в этом случае отбирается лишь 3—5 мл дистиллята (для исследования на синильную кислоту, хлороформ и спирты), а во второй 12—10 мл. Хлоралгидрат обнаруживается в этом случае во втором дистилляте.

² На анализ используются главным образом первые 15 мл дистиллята. Второй дистиллят расходуется для дополнительных и поверочных реакций.

пока дистилят не перестанет давать соответствующих качественных реакций. Этот прием имеет большое значение для последующего количественного определения, для которого обычно перегонку производят снова с другой порцией объекта исследования. Особенно важно иметь это в виду для изолирования таких веществ, которые сравнительно трудно отгоняются с водяным паром (формальдегид, этиленгликоль и др.). Полученные при перегонке с водяным паром дистилляты подвергают затем качественному исследованию, а при положительных результатах анализа в них определяют количества найденных веществ.

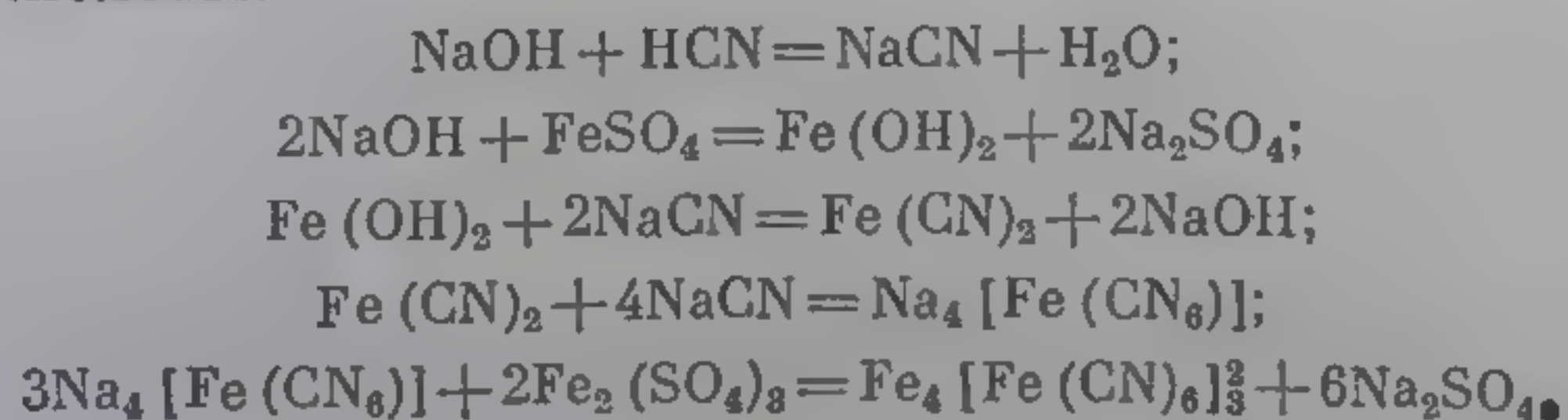
Глава 2

ОБНАРУЖЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВ, ПЕРЕГОНЯЕМЫХ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

§ 1. СИНИЛЬНАЯ КИСЛОТА (ЦИАНИДОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА) (ACIDUM HYDROCYANICUM) HCN

Синильная кислота летуча с водяным паром и изолируется из биоматериала, подкисленного виннокаменной или щавелевой кислотой, путем перегонки. Ее соли как соли чрезвычайно слабой кислоты (константа диссоциации $K=7,2 \cdot 10^{-10}$) легко гидролизуются, синильная кислота затем перегоняется с водяным паром. Первую порцию дистиллята в количестве 15 мл собирают в колбу, содержащую 2 мл 5% раствора NaOH. Собирать синильную кислоту в пустой приемник и даже в приемник, содержащий дистиллированную воду, неправильно, так как большая часть ее при этом теряется. Количество синильной кислоты в дистилляте зависит от общего содержания ее в объекте исследования, что необходимо учитывать судебному химику. Постановкой специальных опытов доказано, что при содержании 1 мг HCN в 100 г биоматериала она вся отгоняется с первыми 5 мл дистиллята, при 2—3 мг — с первыми 15 мл дистиллята, а при 10 мг — с первыми 75 мл дистиллята. Границей отгонки синильной кислоты является 1 мг HCN на 100 г биологического материала¹.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е с и н и л ь н о й к и с л о т ы. Из реакций обнаружения синильной кислоты в судебнохимическом анализе может иметь значение реакция образования берлинской лазури. Для этого к 1 мл первого дистиллята резко щелочной реакции по лакмусу (проверяют) добавляют 1—2 капли насыщенного (40%) раствора сульфата закисного железа $FeSO_4$, смесь взбалтывают, нагревают почти до кипения и осторожно до слабокислой реакции по лакмусу подкисляют 10% соляной кислотой — синий осадок или синее, иногда синезеленое окрашивание являются признаком присутствия в дистилляте синильной кислоты:



¹ Исследования М. Д. Швайковой.

² $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, образующийся при взаимодействии Fe^{2+} и Fe^{3+} (из $FeSO_4$) и HCN, может растворяться в едком натре (особенно при нагревании).

Ион Fe^{3+} содержится в количествах, достаточных для реакции образования берлинской лазури в насыщенном растворе сульфата закисного железа. При образовании значительного синего осадка берлинской лазури реакцию необходимо повторить с добавлением растворов FeSO_4 и FeCl_3 перед подкислением соляной кислотой.

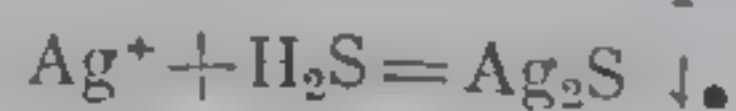
Заключение о качественном обнаружении синильной кислоты (если синий осадок не выпадает тотчас) или необнаружении ее дается лишь по истечении 24—48 часов, так как при следах синильной кислоты в присутствии органических веществ осадок берлинской лазури может выпадать медленно.

Чувствительность реакции — 20 γ HCN в 1 мл раствора (открываемый минимум — 20 γ — при предельном разбавлении 1 : 1 000 000). При содержании 20—30 γ HCN в пробе образуется соответственно зеленое или голубое окрашивание, а при количествах HCN, больших чем 30 γ , при тех же условиях получается характерный синий осадок берлинской лазури.

Отстоявшийся осадок берлинской лазури может быть запаян в стеклянную трубочку и представлен судебным органам как доказательство обоснованности заключения об обнаружении синильной кислоты. Достаточно высокая чувствительность реакции, ее специфичность для синильной кислоты и возможность сохранения осадка берлинской лазури для представления судебным органам делаю ее особенно ценной для судебнохимических исследований.

Количественное определение синильной кислоты. При исследовании свежего трупного материала, содержащего сравнительно небольшие количества синильной кислоты (о количестве ее дает возможность судить качественная проба), а также при других объектах исследования (не трупный материал) применяют объемное определение синильной кислоты. Для этого из определенной части объекта (в большинстве случаев из новой порции его) очень медленно производят перегонку с водяным паром до тех пор, пока не отгонится по возможности вся содержащаяся в нем синильная кислота.

Представление о том, на какой порции дистиллята можно остановиться, химик получает при качественном анализе дистиллята. Последний собирают в приемники, содержащие 0,1 н. (при очень малых количествах HCN—0,01 н.) раствор нитрата серебра. По окончании перегонки содержимое приемников собирают в мерительную колбу, разбавляют до метки судебнохимической (в данном случае не содержащей галогенов) дистиллированной водой, дают осадку отстояться, фильтруют его через сухой фильтр, тщательно промывают прямо на фильтре, присоединяя промывные воды к основной жидкости, и после добавления индикатора (железные квасцы) и подкисления азотной кислотой (не содержащей Cl^-) отмеренную часть жидкости титруют 0,1 н. (или 0,01 н.) раствором роданида аммония. При не вполне свежем трупном материале такой способ количественного определения CN^- не применим, так как сероводород, имеющийся в объекте исследования, будет реагировать с нитратом серебра и исказит результаты количественного определения. Уравнение реакции:

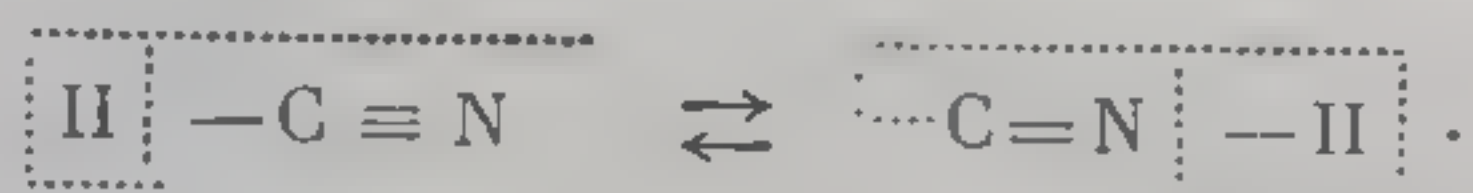


В таких случаях обычно применяют весовой метод определения CN^- . Так же как и при объемном определении из новой порции биоматериала (например, 100 г), очень медленно производят перегонку с водяным паром до окончания отгонки по возможности всей синильной кислоты, содержащейся в объекте исследования. Дистилляты собирают в 2—3 приемника, соединенные между собой и содержащие 0,2% раствор нитрата серебра. По окончании перегонки содержимое всех приемников, помутневшее от

образовавшегося цианида серебра, сливают вместе, приемники ополаскивают дистиллированной водой и промывную жидкость добавляют туда же. Все это подкисляют судебнохимически чистой азотной кислотой, дают осадку отстояться и фильтруют.

Если осадок цианида серебра имеет серую или черную окраску вследствие примеси сульфида серебра и металлического серебра, образующегося в результате восстановления в щелочной среде, его прямо на фильтре обрабатывают избытком аммиака, растворяющего цианид серебра и не подкисляют азотной кислотой, осадок цианида серебра отфильтровывают, промывают, высушивают вместе с фильтром, сжигают фильтр и прокалывают осадок во взвешенном фарфоровом тигле до постоянного веса. Металлическое серебро взвешивают и производят расчет на синильную кислоту (колориметрическое определение HCN см. стр. 78).

Токсикологическое значение синильной кислоты и ее производных. Токсикологическое значение синильной кислоты и ее производных определяется ядовитостью их с одной стороны и сравнительно широким применением цианидов в народном хозяйстве — с другой. К чрезвычайно ядовитым соединениям относится не только синильная кислота, но и подавляющее большинство ее производных. Ядовитость синильной кислоты в значительной степени обусловлена присутствием в $\text{HC}\equiv\text{N}$ изоцианистой кислоты, одной из таутомерных форм HCN:



Широкое применение в народном хозяйстве имеет ряд препаратов синильной кислоты. Так, цианиды калия и натрия—KCN и NaCN—применяются в металлургии для извлечения благородных металлов из руд и в ювелирном деле при чистке золотых предметов и драгоценных камней. При этом используется способность KCN и NaCN давать легко растворимые комплексные соли с соединениями металлов, например солями золота $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ или серебра $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. На этом же свойстве основано применение KCN и NaCN в некоторых видах фотографии. Цианиды калия и натрия применяются для получения других цианистых соединений и в производстве фармацевтических препаратов. В сельском хозяйстве NaCN и KCN применяются для борьбы с вредителями плодовых деревьев, зерна, хлопка-сырца.

Цианистая и оксидцианистая ртуть $\text{Hg}(\text{CN})_2$ и $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$ являются медицинскими препаратами, фармакопейные названия которых Hydrargyrum cyanatum и Hydrargyrum oxycyanatum. Отравления этими веществами имели место в результате смешения их с другими лечебными препаратами.

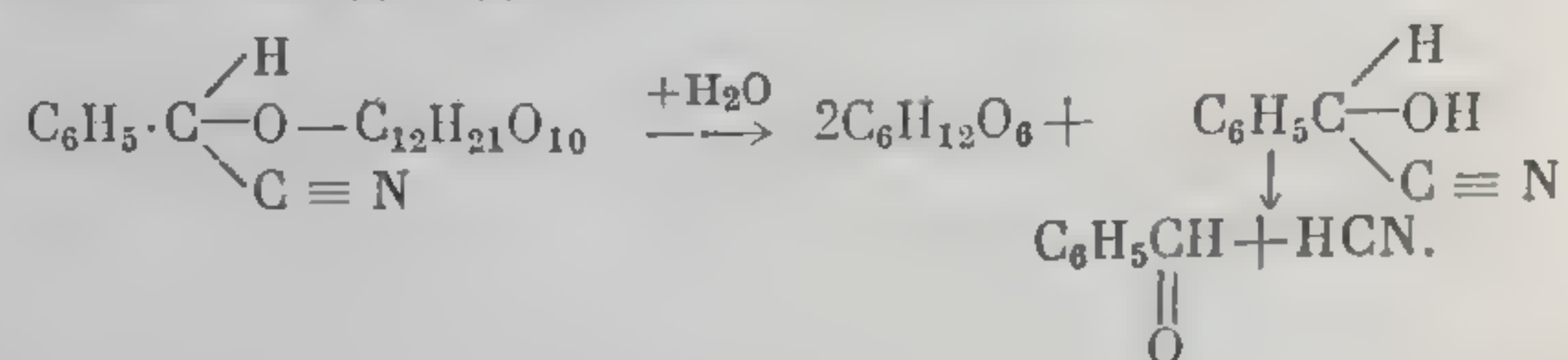
Цианплав — продукт сплавления цианамид кальция $\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{N} \\ \searrow \text{N} \end{smallmatrix}\text{Ca}$ с NaCl —

применяется в гидрометаллургии благородных металлов, в цианировании сталей, в производстве желтой и красной кровяной соли, для протравки семян, дезинсекции и дератизации. В состав цианплава входит до 45% NaCN и KCN.

Циклоны (В, С) применяются для специальных случаев дезинсекции и дезинфекции. Они представляют собой пористый материал (бумага, картон, кизельгур), пропитанный синильной кислотой. Во избежание случайных отравлений циклонами обычно к пористому материалу добавляют, кроме HCN, какие-либо раздражающие слизистую носа вещества — хлорпикрин, эфир бромуксусной кислоты и др.

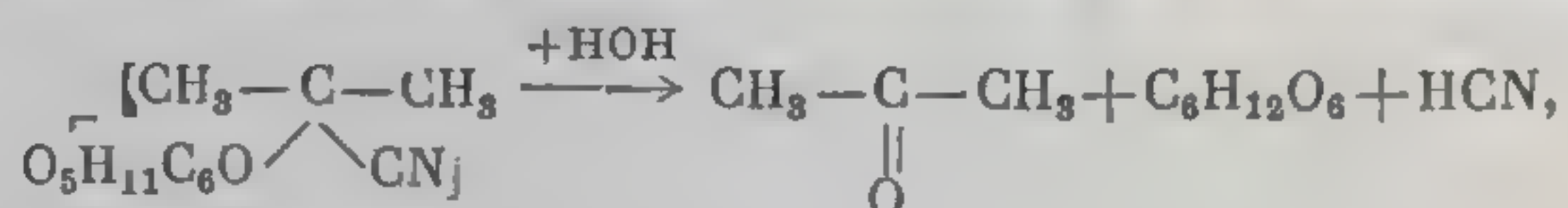
Эти препараты неоднократно были причиной отравлений и предметом судебнохимического исследования.

Источниками отравлений, особенно детей, нередко являлись ядра косточковых плодов и горького миндаля, абрикоса, вишни, лавровишни, бобовника и других растений семейства Rosaceae, содержащие гликозид амигдалин, который способен в кислом растворе, а под влиянием энзима эмульсина даже в нейтральном растворе расщепляться на виноградный сахар, бензойный альдегид и синильную кислоту:



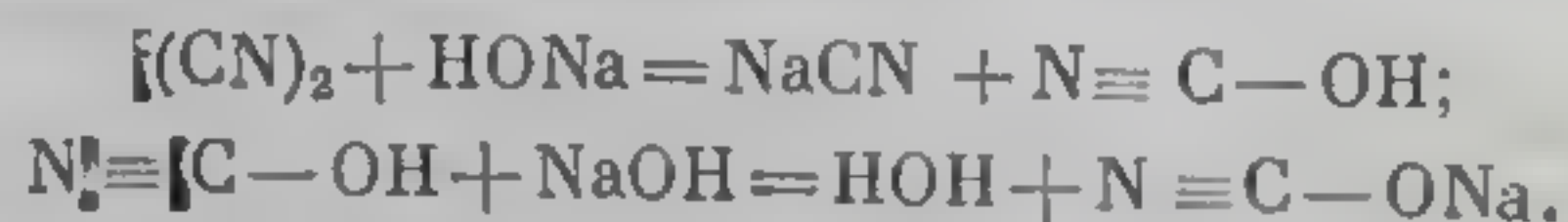
Известны отравления также спиртными настояками, приготовленными на плодах косточковых растений семейства Rosaceae.

Источниками отравлений иногда были и фасеолюнатин — гликозид индийских бобов (*Phaseolus lunatus*), дающий при гидролизе HCN и ацетон:



а также линамарин — гликозид семян льна, имеющий подобное строение и являющийся причиной отравления скота льняным жмыхом. Описаны отравления животных маником водяным, содержащим гликозид, отщепляющий HCN¹.

Токсикологическое значение имеют также дициан (CN)₂, или N≡C—C≡N, хлор- и бромцианы ClC≡N, BrCN, которые могут вызвать отравления в производственных условиях. Дициан под влиянием щелочей переходит в цианистую и циановокислую соль:



Имеются сведения об образовании синильной кислоты при горении целлулоида. Следы HCN находятся и в табачном дыме.

Смертельной дозой чистой синильной кислоты считают 0,05—0,1 г ее; смертельная доза цианистого калия (чистого) 0,15—0,25 г. Отравления ядрами горьких миндалей могут наступать при съедании 40—60, а у детей даже 10—12 штук их.

Фармакопейные препараты синильной кислоты как, например, горько-миндальная вода *Aqua Amygdalarum amara*, могут оказать токсическое и даже смертельное действие при приеме внутрь в количестве 60—100 мл. Одним из наводящих указаний при вскрытии трупов лиц, отравленных синильной кислотой, является (правда, далеко не всегда) запах горьких миндалей от внутренних органов трупа и особенно от мозга².

Для дачи судебномедицинского заключения о смерти от отравления производными синильной кислоты особенно большое значение приобретает

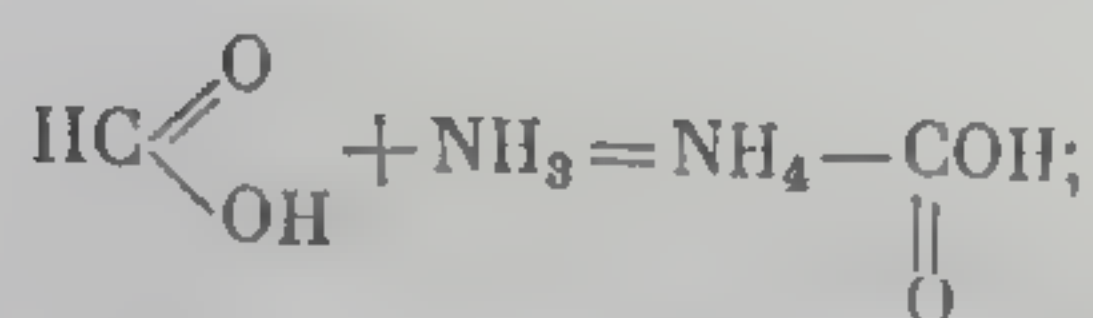
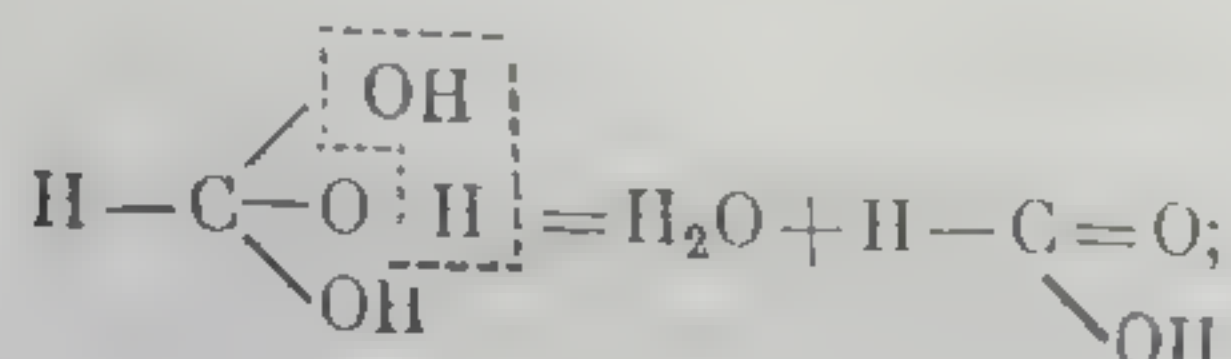
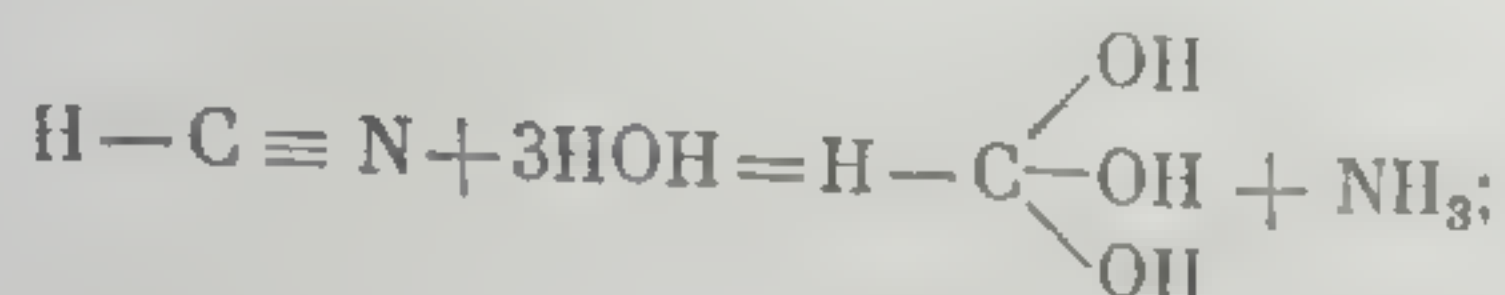
¹ В. Т. Позднякова и В. В. Кирницкая. Сборник научных трудов Львовского государственного ветеринарного зоотехнического института, 1953, т. VI, стр. 208—210; Т. Я. Сиволожский. Труды Киевского ветеринарного института, 1955, т. 12, стр. 106.

² Практические судебные химики (судебно-медицинская лаборатория бюро судебно-медицинской экспертизы Москвы) отмечают, что желудок с содержимым при отравлениях препаратами синильной кислоты представляет особую ценность: в нем иногда обнаруживается HCN при необнаружении ее в паренхиматозных органах.

судебнохимическое исследование внутренних органов трупа отравленного и остатков других вещественных доказательств (порошки, жидкости и т. п.).

По вопросу о сохраняемости синильной кислоты и ее производных в организме и тканях трупа мнения различных авторов расходятся. Опыт советской судебной химии показывает, что производные ее довольно быстро разрушаются в органах трупа, чему может содействовать ряд факторов:

1) гидролиз:



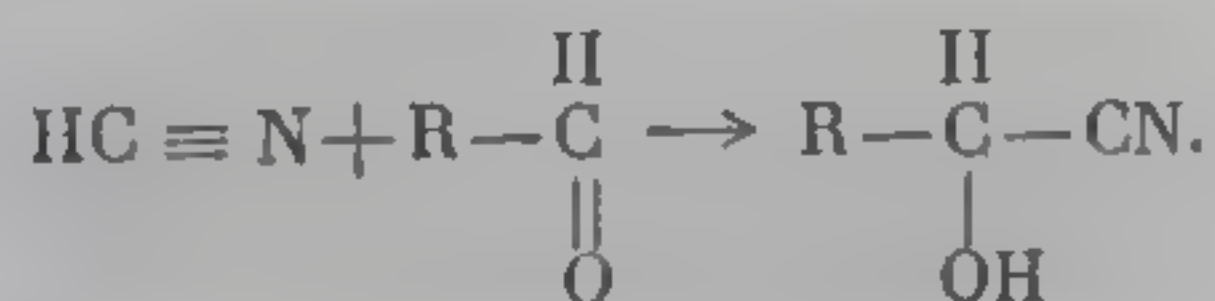
(составная часть животного организма)

2) превращение в роданиды:

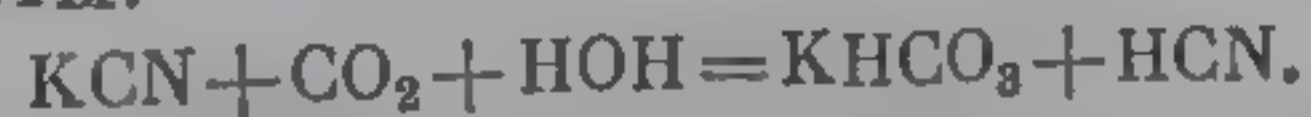


(составная часть организма)

3) присоединение к веществам, содержащим альдегидную группу, например к сахарам:



Известны случаи, когда препарат «цианистого калия», доставленный на судебнохимический анализ как орудие замышляемого отравления, при исследовании оказывался карбонатом калия, следовательно, имело место (или могло иметь место) покушение на отравление с негодными средствами. При этом цианид калия, сохраняемый без особых предосторожностей (в отношении внешних воздействий), подвергся действию влаги воздуха и углекислоты:



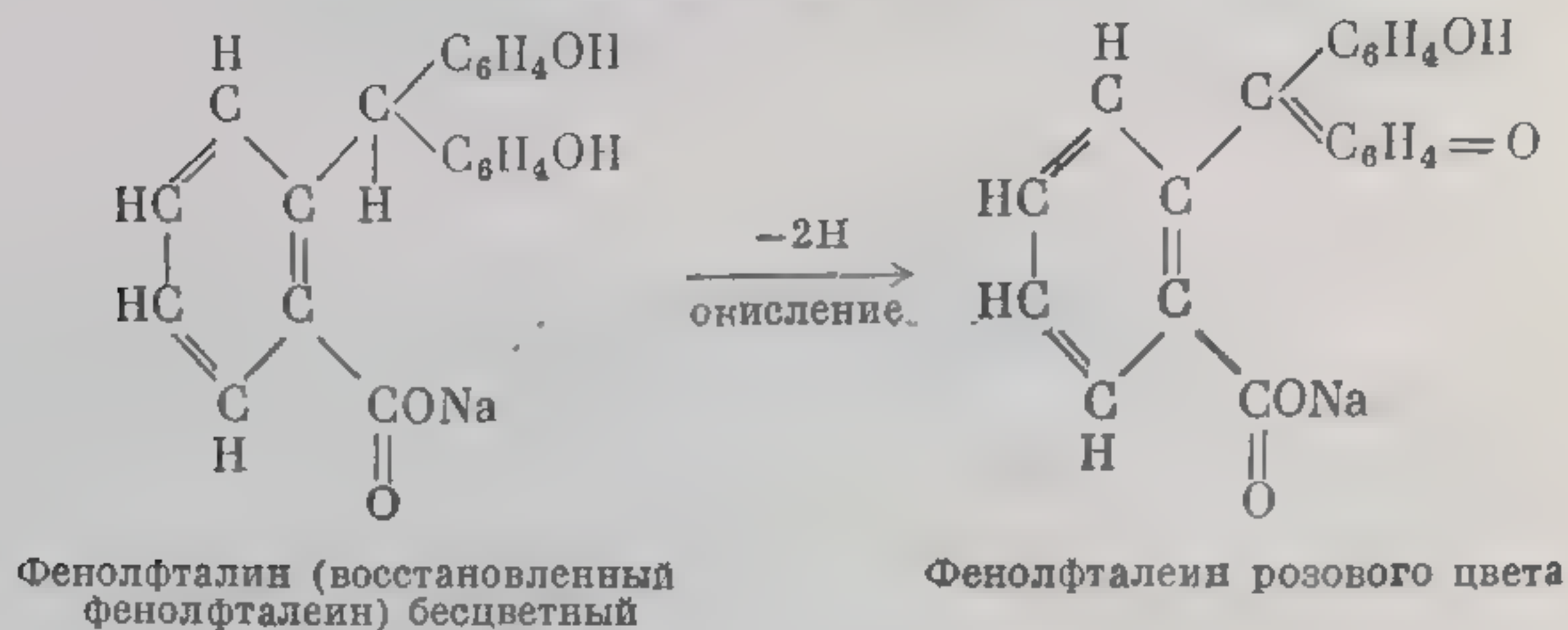
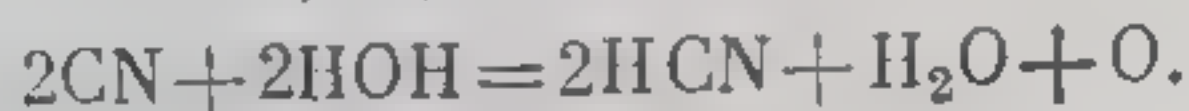
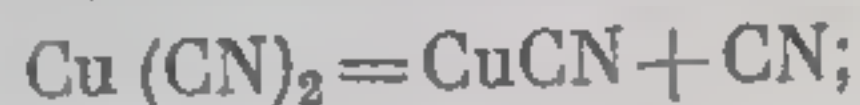
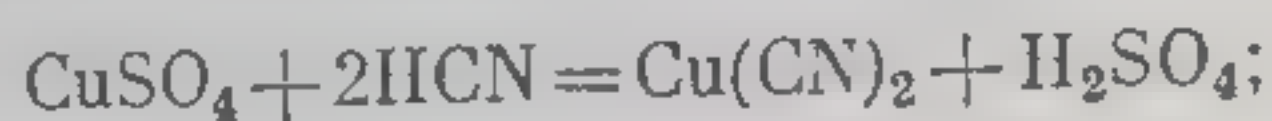
Освободившаяся синильная кислота улетучилась или подвергалась гидролизу и KCN превратился в неядовитый KHCO₃.

Возможность превращения синильной кислоты и ее производных в другие вещества является поводом к тому, чтобы производство судебнохимического исследования на наличие HCN (при подозрениях на отравление ею) начинать в день поступления объекта на исследование.

В качестве профилактики отравления синильной кислотой возможен ряд мероприятий: 1) разъяснительная работа среди лиц, имеющих доступ к этим препаратам; 2) постоянное наблюдение за правильностью отпуска, хранения и расходования препаратов ее; 3) тщательное наблюдение за состоянием воздуха в учреждениях, где синильная кислота или ее производные используются или получают в результате производственных процессов. Вопросу исследования воздуха производственных предприятий на наличие в нем HCN посвящены специальные руководства. Имеют прип-

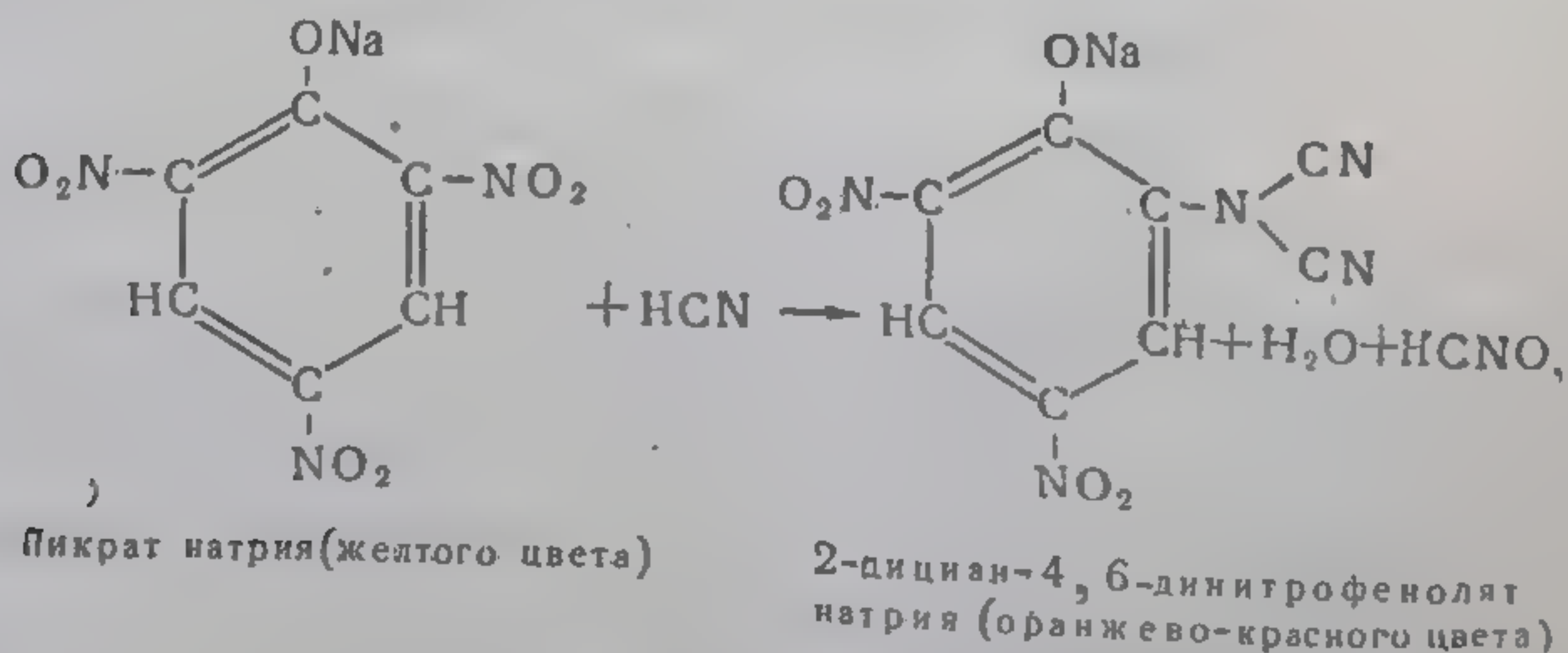
ципиальное значение как предварительные пробы на HCN, так и основное исследование.

Предварительные пробы здесь основаны на способности полосок фильтровальной бумаги, смоченных гваяковой настойкой и раствором сульфата меди, синеть от действия HCN или бумаги, смоченной раствором фенолфталина, принимать розовую окраску

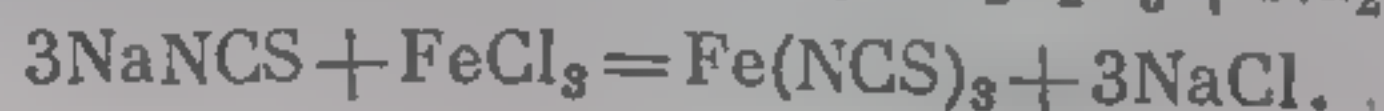


Предварительные пробы неспецифичны, а потому имеют только отрицательное значение: отрицательный результат реакции показывает отсутствие как HCN, так и других веществ, способных вызывать окрашивание бумажек, смоченных гваяковой настойкой и раствором сульфата меди или фенолфталином.

При положительных результатах предварительных проб для подтверждения наличия HCN необходимо произвести основное исследование, которое заключается в трех операциях: забор пробы воздуха или просасывание воздуха через определенные реактивы (например, через 5% раствор едкого натра, содержащий следы сульфата закисного железа), качественное исследование воздуха и количественное определение в нем HCN. Для качественного обнаружения HCN в воздухе производственных предприятий в настоящее время используется реакция образования $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$; для количественного определения — реакция взаимодействия HCN со щелочным раствором пикриновой кислоты:

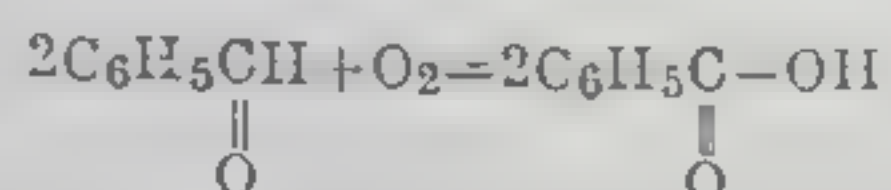


а также реакция перевода KCN в KNCS с последующим колориметрическим определением KNCS в виде $\text{Fe}(\text{NCS})_3$:



Особые случаи обнаружения и определения синильной кислоты

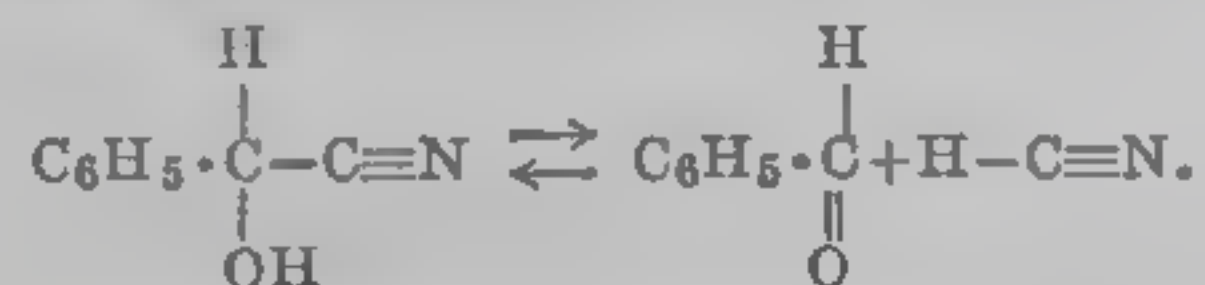
К особым случаям обнаружения HCN нужно отнести в первую очередь доказательство наличия органических препаратов синильной кислоты, например амигдалина в тех или иных вещественных доказательствах. Для этого часть мутного дистиллята, полученного перегонкой с водяным паром, исследуют на HCN путем перевода последней в берлинскую лазурь. Остальную часть дистиллята повторно извлекают эфиром. Эфирные вытяжки собирают вместе, фильтруют через маленький фильтр, выливают на часовое стекло и дают испариться при комнатной температуре. При наличии бензойного альдегида (одного из продуктов разложения амигдалина) на часовом стекле по удалении эфира остаются светло-желтые маслянистые капли бензойного альдегида с характерным запахом горьких миндалей. При стоянии на воздухе бензойный альдегид окисляется в бензойную кислоту (белые кристаллы):



Полученный кристаллический осадок переносят в маленький тигель и закрывают часовым стеклом (выпуклой поверхностью вниз). Тигель осторожно нагревают над пламенем микрогорелки, а часовое стекло одновременно охлаждают куском мокрой фильтровальной бумаги или ваты. При наличии бензойной кислоты на выпуклой поверхности стекла получается в виде щетки налет игольчатых кристаллов. Температура плавления бензойной кислоты 120—121°.

При наличии бензойного альдегида дистиллят по осаждению нитратом серебра сохраняет резкий горькоминдальный запах.

Разложением амигдалина обуславливается нахождение синильной кислоты в вишневых и горькоминдальных ликерах и настойках. В них большая часть синильной кислоты находится в виде циангидрина в равновесии с ним:



Для обнаружения в таких продуктах синильной кислоты их сначала подщелачивают, оставляют на четверть часа, подкисляют и перегоняют.

Судебнохимическое доказательство отравления цианистой или оксидцианистой ртутью сводится к доказательству в объектах исследования синильной кислоты и ртути (исследование на Hg^{2+} см. стр. 326).

Обнаружение синильной кислоты в присутствии феро- и феррицианидов калия

Отмечены случаи отравления или попыток к отравлению синильной кислотой, полученной из желтой или красной кровяной соли. Доказательство наличия синильной кислоты в присутствии этих солей по обычно применяемому методу может привести к серьезной ошибке, так как желтая и красная кровяная соль при перегонке из подкисленных (даже разбавленными органическими кислотами) растворов образует синильную кислоту. Во избежание этой ошибки в случаях, когда предварительные реакции с Fe^{3+} или Fe^{2+} покажут наличие $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, поступают следующим образом. К исследуемому объекту добавляют раствор бикарбоната натрия до щелочной реакции и в приборе для перегонки с водяным паром, заменив парообразователь аппаратом Киппа, вытесняют синильную кислоту током углекислоты, что производят медленно в течение нескольких часов. Вытесняемую синильную кислоту собирают, как описано выше, в приемники с раствором едкого натра и исследуют реакцией образования $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

§ 2. ЯДОВИТЫЕ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

Группа галогенопроизводных, имеющих токсикологическое и судебнохимическое значение, сравнительно многочисленна и разнообразна. Сюда относятся представители как класса жирных органических соединений — CHCl_3 , $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CCl_4 , так и ароматических соединений — гексахлорциклогексан (ГХЦГ) и дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ). Одни из этих соединений легко изолируются из биоматериала перегонкой с водяным паром, другие ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) менее летучи, для третьих (ДДТ) изоли-

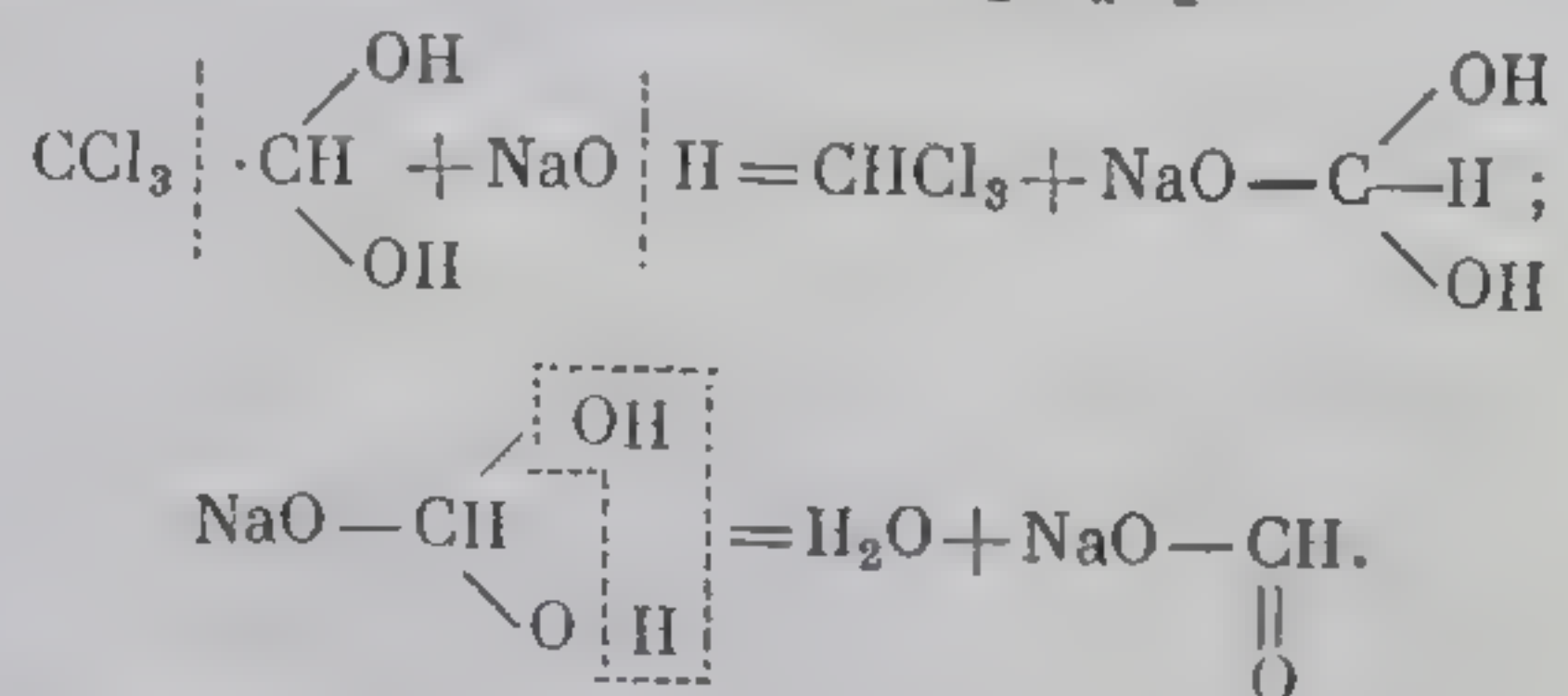
рование перегонкой с водяным паром является малоэффективным способом, а потому они изолируются пными методами, хотя их удобнее рассматривать здесь вместе с другими производными, содержащими галоген. В химическом отношении все вещества этой группы чрезвычайно реакционноспособны. По физиологическому действию большинство из них относится к наркотическим веществам. Из организма выделяются главным образом через легкие и почки с (мочой).

1. Хлороформ CHCl_3 и хлоралгидрат $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$ (Chloroformium и Chloralum hydratum)

Хлороформ — бесцветная, прозрачная, подвижная и легко летучая жидкость, обладающая характерным запахом и сладким жгучим вкусом. Температура кипения 62° . Удельный вес 1,498 при 15° . Растворяется в воде в соотношении 1 : 200. Со спиртом, эфиром, бензином смешивается во всех отношениях. При стоянии и действии света и кислорода воздуха хлороформ разлагается с образованием фосгена, что отражается на качестве его как медицинского препарата.

Хлоралгидрат — бесцветные прозрачные кристаллы острого запаха, слегка горьковатого царапающего вкуса. Легко растворяется в воде, спирте, эфире, хлороформе. На воздухе хлоралгидрат расплывается и медленно улетучивается.

Различные физические свойства хлороформа и хлоралгидрата используются в судебной химии для отличия этих веществ друг от друга в дистилляте после перегонки. Как хлороформ, так и хлоралгидрат легко летучи с водяным паром и перегоняются (особенно при малых количествах их в объектах исследования) в первые порции дистиллята. При больших количествах вещества (более 1 г) в дистилляте, что редко встречается в практике судебнохимического анализа, в нем удастся наблюдать наличие капель хлороформа и ощущать его характерный запах. При больших количествах хлоралгидрата (что также редко встречается в практике) прибавление едкой щелочи и очень слабое нагревание приводят к появлению запаха хлороформа, а иногда даже и капель хлороформа:



Наименьшие количества веществ, которые могут быть изолированы с водяным паром из 100 г биоматериала животного происхождения, составляют не менее 0,2 г для хлороформа и 0,05 г для хлоралгидрата¹.

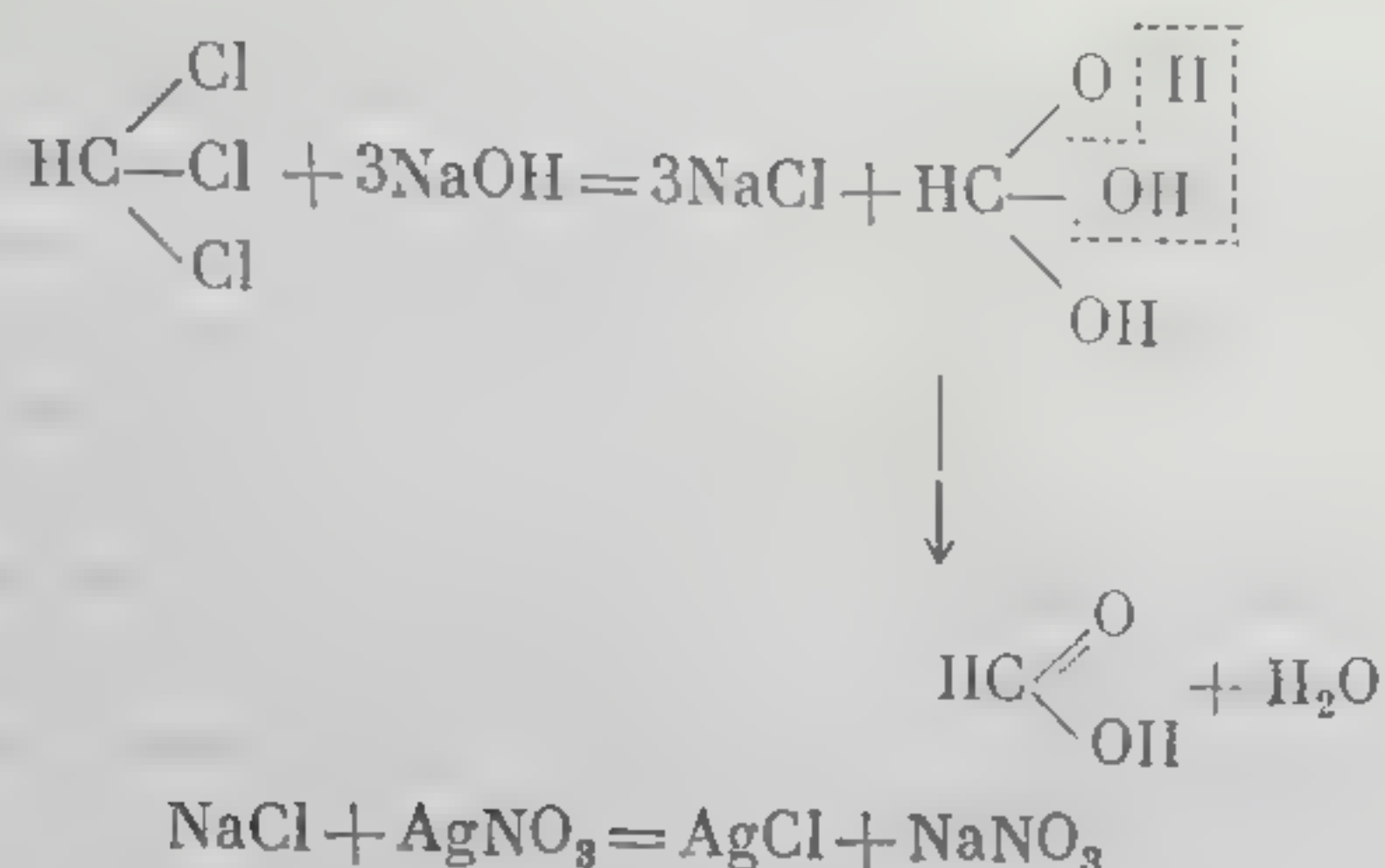
К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е CHCl_3 и $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$.

1. Первый дистиллят² в объеме 1 мл смешивают в пробирке с 1 мл алкоголята натрия (проверенного на отсутствие Cl^-) и нагревают в течение нескольких минут. По охлаждении к жидкости добавляют азотной кислоты до кислой реакции по лакмусу и около 0,5 мл 10% раствора нитрата серебра. Параллельно производят пробу в равных условиях с 1 мл дистиллята и алкогольтом натрия без нагревания. Появление муты или осадка в пробирке с дистиллятом свидетельствует о наличии в нем органического галогенопроизводного, способного под влиянием щелочи отщеплять хлор и

¹ Исследования А. А. Васильевой.

² Реакции 1 и 2 проделывают также и со вторым дистиллятом. При запросах о хлоралгидрате производят перегонку новой порции объекта исследования, дистиллят собирают в приемники, не содержащие щелочи (омыление хлоралгидрата). Дистилляты вновь испытывают, как описано.

давать реакцию на ион хлора (табл. 2), поэтому реакция отщепления и обнаружения органически связанного хлора может иметь только ориентирующее значение:



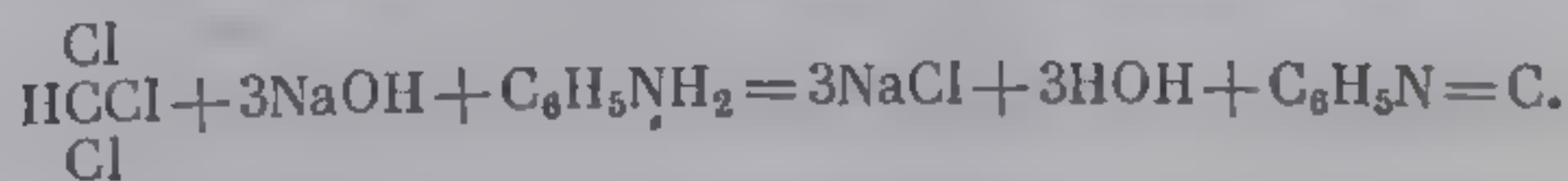
В случае отсутствия осадка или мути, учитывая сравнительно невысокую чувствительность реакции по отношению, например, к хлороформу и хлоралгидрату, нужно сделать реакцию получения изонитрила.

Таблица 2

Результаты качественных реакций обнаружения некоторых токсикологически важных галогенопроизводных¹

Наименования вещества	Реакция на органически связанный хлор		Реакция образования изонитрила		Реакция с резорцином		Реакция восстановления	
	результат	чувствительность, мг	результат	чувствительность, мг	результат	чувствительность, мг	результат	чувствительность, мг
Хлороформ . . .	+	0,2	+	0,01	+	0,3	+	3,0
Хлоралгидрат	+	0,15	+	0,01	+	0,25	+	2,0
Четыреххлористый углерод	+	6,8	+	2,3	+	4,5	—	—
Дихлорэтан . . .	+	2,5	—	—	—	—	—	—

2. К 1 мл исследуемой жидкости (I дистиллят) добавляют 2 мл 10% раствора едкого натра и одну по возможности небольшую каплю анилина. Пробирку с жидкостью нагревают в течение 1—2 минут. Характерный неприятный запах изонитрила может служить указанием (в совокупности с другими реакциями) на наличие в дистилляте хлороформа, хлоралгидрата или четыреххлористого углерода¹. Реакция идет по уравнению:



Отрицательный результат этой сравнительно чувствительной реакции позволяет говорить о ненахождении в исследуемом объекте этих веществ. При положительном результате делают еще две реакции (см. реакции 3 и 4).

¹ При положительном результате изонитрильной реакции не рекомендуется содержимое пробирок выливать в раковину. Необходимо предварительно подвергнуть гидролизу полученный изонитрил, для чего в пробирку добавляют разбавленную серную кислоту до кислой реакции и жидкость нагревают:

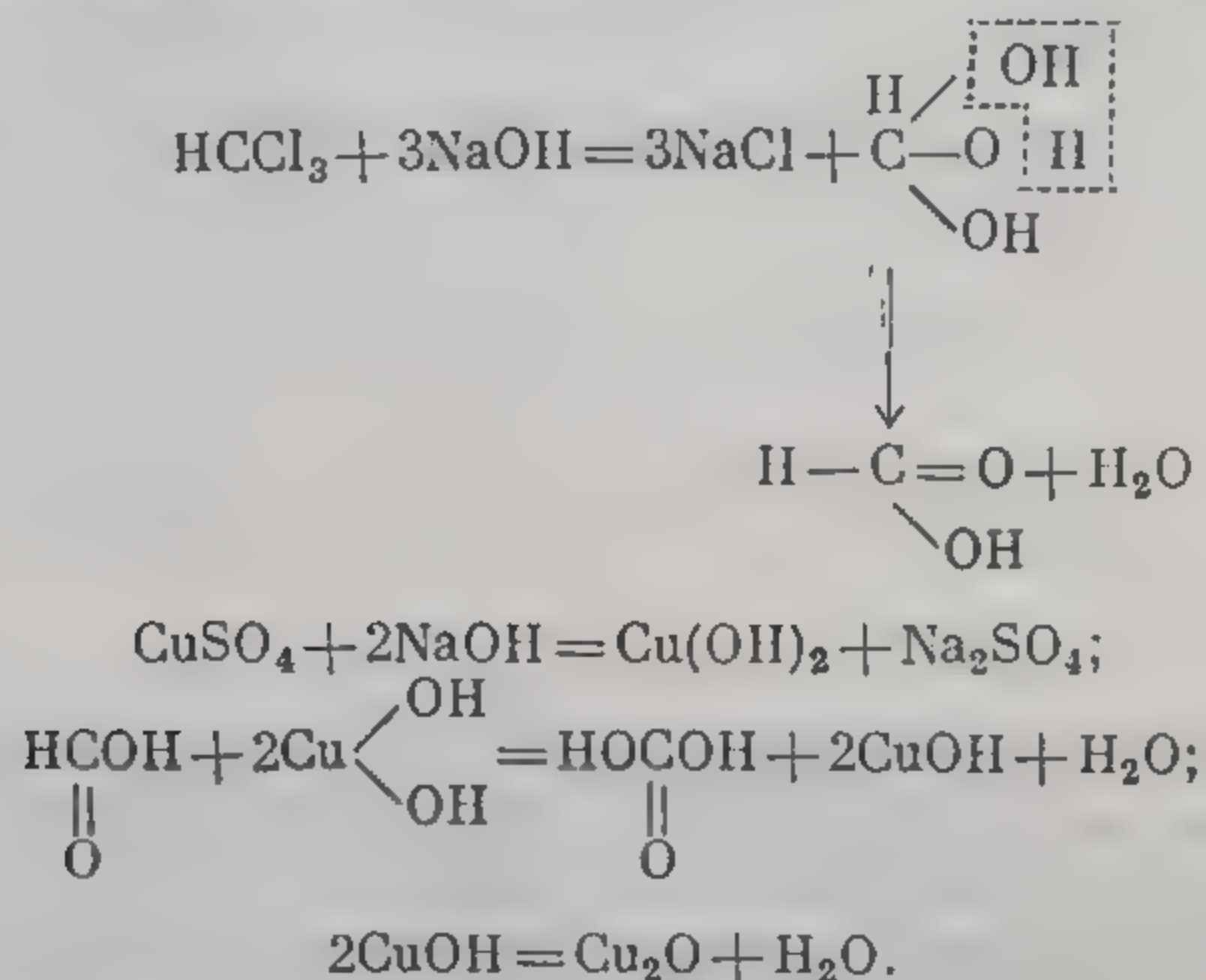


О

3. К 1 мл дистиллята добавляют в пробирке 1 мл 1% свежеприготовленного раствора резорцина (мета-диоксибензола) в 10% растворе едкого натра. Параллельно в другой пробирке смешивают 1 мл дистиллированной воды и 1 мл реактива. На пробирках делают надписи, после чего их помещают в кипящую водяную баню. Появление розового или красного окрашивания в исследуемой пробе может указывать на наличие хлороформа, хлоралгидрата (и их аналогов — бромформа и бромалгидрата), а также четыреххлористого углерода, формальдегида или муравьиной кислоты. Последние три вещества исключаются другими реакциями.

Постановка параллельного опыта с реактивами предусматривает предупреждение ошибки за счет окрашивания продуктов окисления резорцина в розовый, а при избытке резорцина — в желто-зеленый или зеленый цвет, маскирующий розовое окрашивание продуктов взаимодействия резорцина с галогенопроизводными.

4. При значительных количествах хлороформа и хлоралгидрата в дистилляте проделывают реакцию восстановления $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в CuOH или Cu_2O . Для этого 1 мл дистиллята смешивают с 2 мл 10% раствора едкого натра и 5 каплями раствора Феллинга (раствор CuSO_4 в присутствии сегнетовой соли). Смесь в пробирке осторожно нагревают — при наличии хлороформа, хлоралгидрата и таких летучих с водяным паром альдегидов, как формальдегид, уксусный альдегид и др., образуется желтый осадок гидрата закиси меди, переходящий почти тотчас же в красный осадок закиси меди. Реакцию можно представить себе следующим образом:



Альдегиды исключаются в ходе анализа соответствующими реакциями.

На основании результатов приведенных четырех реакций с учетом их чувствительности и специфичности (табл. 2) приходят к выводу о нахождении или ненахождении хлороформа или хлоралгидрата в исследуемом материале.

Для хлороформа и хлоралгидрата описанные реакции являются общими. Они дают положительный результат и с некоторыми другими веществами, которые исключаются в дальнейшем ходе исследования.

Для отличия хлороформа и хлоралгидрата друг от друга дистиллят (части первого и второго) повторно извлекают небольшими порциями эфира. Следы остатка по удалении эфира тотчас же (во избежание их улетучивания) обрабатывают 1—2 мл воды и с раствором вновь производят все описанные выше реакции. Положительный результат их укажет на наличие хлоралгидрата, представляющего собой твердое тело, а хлороформ при такой обработке должен улетучиться с эфиром.

¹ Чувствительность определена А. А. Васильевой на водных растворах веществ.

Количественное определение хлороформа и хлоралгидрата. Новую порцию исследуемого материала подвергают перегонке с водяным паром из объекта исследования, подкисленного виннокаменной или щавелевой кислотой. Перегонку производят до тех пор, пока дистилят не перестанет давать положительной реакции образования изонитрила. Отщепление хлора производят в специальном приборе (рис. 10). Дистилят по окончании перегонки помещают в колбу 1, снабженную восходящим шариковым холодильником 2. Верхний конец холодильника закрывают пробкой с отходящей от нее в виде буквы Г трубкой. Длинный конец трубки для предохранения от улетучивания следов хлороформа опускают в колбу со спиртовым раствором едкого натра 4, соединенную при помощи стеклянной трубки с другой колбой 5. Дистилят смешивают с избытком 10% раствора алкоголята натрия и нагревают в течение часа на водяной бане 3, затем по 1—2 мл содержимого предохранительных колб (в отдельности) нагревают. После охлаждения и подкисления 10% азотной кислотой испытывают с раствором нитрата серебра на наличие Cl^- . При положительных результатах реакции содержимое предохранительных колб смешивают с основным раствором, при отрицательных результатах — отбрасывают.

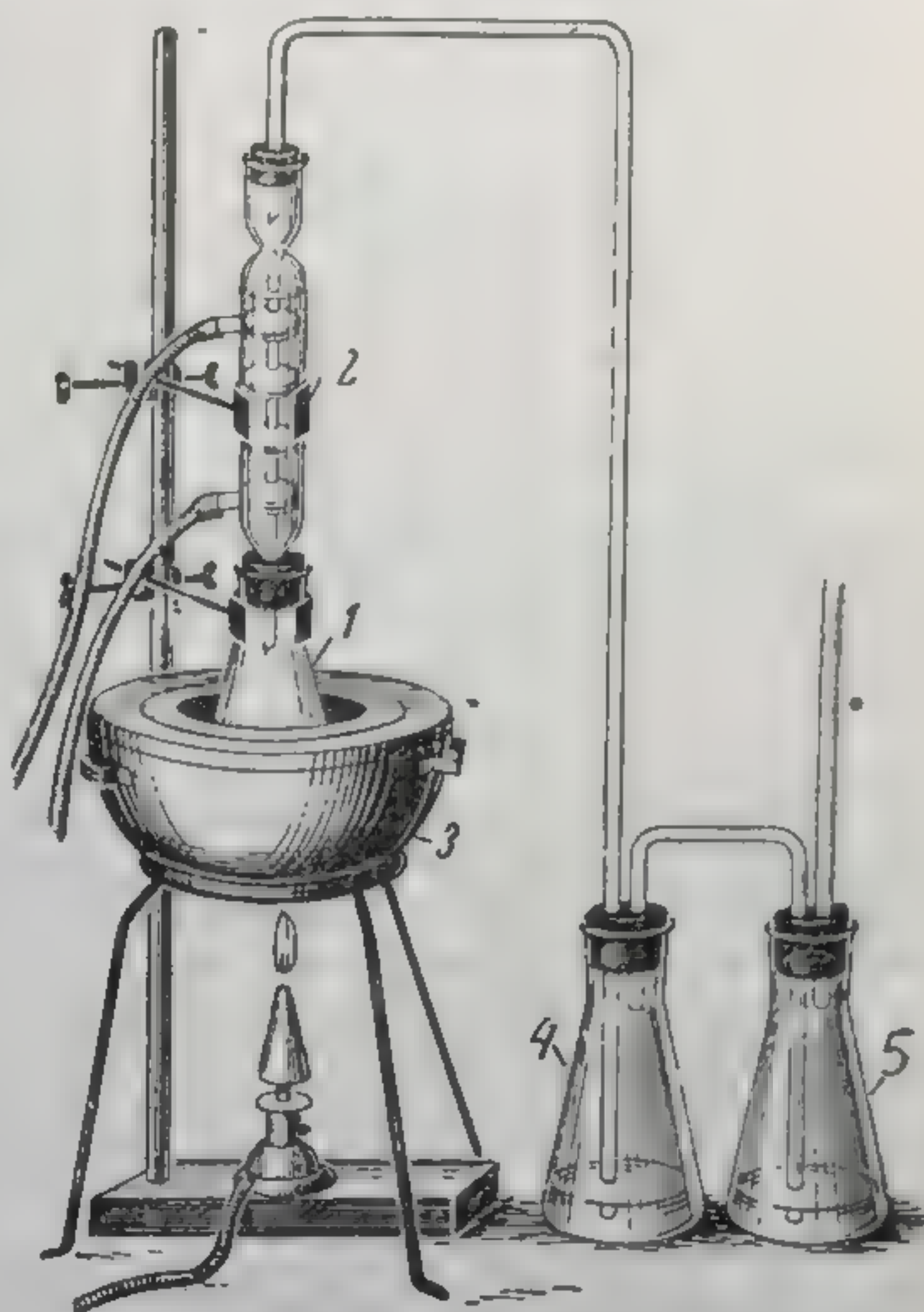


Рис. 10. Прибор для отщепления органически связанного хлора.

Объяснения в тексте.

Затем из жидкости осторожно отгоняют спирт, подкисляют (при охлаждении) 10% раствором азотной кислоты и производят количественное определение иона хлора в виде хлорида серебра весовым путем или титрованием по Фольгарду 0,1 н. или 0,01 н. раствором нитрата серебра, что зависит от количеств определяемого вещества. Представление о возможном количестве вещества дают результаты качественных реакций.

Токсикологическое значение хлороформа и хлоралгидрата. Хлороформ является хорошим растворителем эфиров, лаков, некоторых алкалоидов. Поэтому он имеет большое промышленное значение. Как вещество, способное вызвать наркоз, он применяется в медицине. Хлоралгидрат применяется в медицине в качестве быстродействующего снотворного средства.

В практике судебномедицинской и судебнохимической экспертизы оба вещества неоднократно встречались в качестве ядов. До 1914 г. нередко были случаи добавления концентрированных (50—60%) растворов хлоралгидрата («малинка на глицерине» на воровском жаргоне), например, в пиво с целью ограбления зажиточных крестьян, мелких торговцев и т. п. Были случаи отравления хлороформом при ошибочных приемах его внутрь вместо водки.

Хлороформ и хлоралгидрат относятся к числу наркотиков. Действуют сначала возбуждающе, а затем парализующе на центральную нервную систему. Смерть от хлороформа при наркозе объясняется целым рядом причин. При типичной интоксикации она наступает от паралича дыхания. Судебнохимическое исследование внутренних органов трупов лиц, погиб-

ших от отравления хлороформом при наркозе, в подавляющем большинстве случаев приводит к ненахождению его в органах. При введении хлороформа через желудок он действует еще токсичнее. Уже 5—10 г хлороформа вызывают тяжелые признаки отравления: боли, рвоту, а также и явления общего отравления. Хлоралгидрат по общему действию на организм напоминает хлороформ. Сильнее выражено его действие на сердечно-сосудистую систему. При остром отравлении смерть нередко наступает от паралича сердца. Смертельную дозу хлоралгидрата трудно определить. По данным Н. В. Попова, она составляет десятки граммов, при больном сердце опасны дозы менее 10 г. Вскрытие трупа при отравлении хлороформом в большинстве случаев не дает ничего характерного. Иногда от мозга и внутренних органов ощутим запах хлороформа, что дает направляющие указания для дальнейшего направления исследования. По вопросу о сохраняемости хлороформа в трупе существуют противоречивые мнения. Одни авторы указывают, что хлороформ быстро выводится из организма и исчезает из трупа благодаря летучести (Гадамер), другие говорят за сравнительно продолжительное сохранение его в трупе.

О с о б ы е с л у ч а и о б н а р у ж е н и я х л о р о ф о р м а и х л о р а л г и д р а т а

Объектами судебнохимического исследования, кроме внутренних органов трупов, могут явиться хлороформ и хлоралгидрат как лекарственные препараты. Исследование в таких случаях производят по ФVIII в сочетании с качественным и количественным исследованиями, описанными выше.

Исследование воздуха производственных предприятий на наличие в нем хлороформа относится к области промышленно-санитарной химии и описано в соответствующих руководствах. Для этого отбирают пробу воздуха при помощи поглотительных приборов и производят количественное определение CHCl_3 , основанное на отщеплении органически связанного хлора и дальнейшем определении его, а также производят колориметрическое определение CHCl_3 . В основу последнего способа положена реакция взаимодействия хлороформа с пиридином в щелочной среде в присутствии этилового или бутилового спирта или ацетона, сопровождающаяся появлением розового окрашивания. Реакция довольно чувствительна. Такое же окрашивание могут вызывать четыреххлористый углерод и трихлорэтилен, поэтому необходимо предварительное качественное исследование воздуха. Предельно допустимая концентрация хлороформа в воздухе ГОСТ не установлена.

2. Четыреххлористый углерод CCl_4 (Carboneum tetrachloratum. Tetrachlormethanum)

Четыреххлористый углерод представляет собой прозрачную, подвижную, тяжелую жидкость (удельного веса 1,580—1,606) с запахом, напоминающим запах хлороформа. Почти не растворяется в воде и хорошо смешивается с безводным спиртом, эфиром, бензолом, бензином. Температура кипения 73—77°. Коэффициент преломления 1,462—1,464.

Из биоматериала при судебнохимических исследованиях CCl_4 изолируется перегонкой с водяным паром. При содержании его в объекте исследования более 1—1,2 г в дистилляте наблюдается наличие капель CCl_4 со своеобразным запахом. При меньших количествах при перегонке с водяным паром он переходит главным образом в 1-й дистиллят (первые 5 мл его). Наименьшие количества CCl_4 , которые могут быть изолированы перегонкой с водяным паром из 100 г биоматериала животного происхождения, находятся в пределах около 1 г¹.

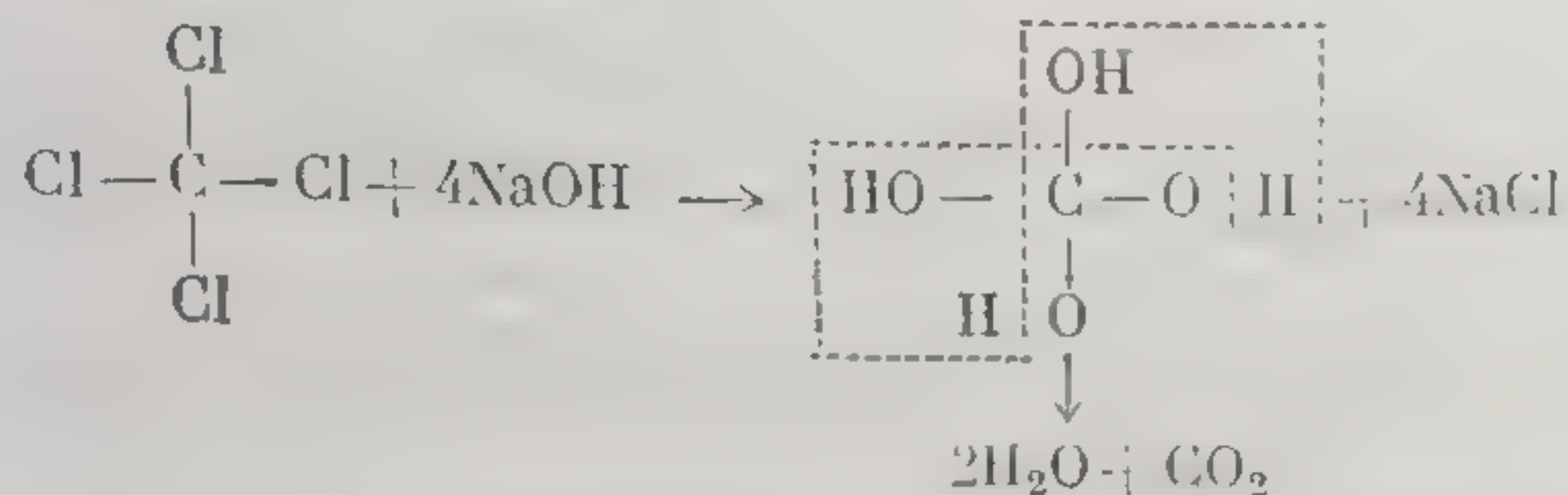
К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е CCl_4 . 1. Реакция отщепления органически связанного хлора и доказательства наличия его взаимодействием с AgNO_3 в азотнокислой среде (стр. 80) удаются только при содержании 6,8 мг вещества в пробе. Обязателен слепой опыт.

¹ Данные А. А. Васильевой.

2. Реакцию образования изонитрила (стр. 81) CCl_4 дает при наличии 2,3 мг вещества в исследуемой пробе.

3. Получение розового окрашивания с резорцином в щелочной среде (стр. 81) возможно при наличии 4,5 мг вещества в исследуемой пробе.

4. В отличие от хлороформа и хлоралгидрата четыреххлористый углерод не обладает способностью восстанавливать $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в CuOH и Cu_2O : при обработке его едким натром не может образоваться альдегид:



Учитывая низкую чувствительность этой реакции для хлороформа и хлоралгидрата, исключать CCl_4 при положительных результатах других реакций следует с осторожностью. Нужно также учитывать неспецифичность реакции: кроме хлороформа, хлоралгидрата и четыреххлористого углерода, такую же реакцию дают многие альдегиды. Поэтому судебно-химическое значение описанные реакции приобретают в совокупности.

Количественное определение CCl_4 производят по описанному выше (стр. 83).

Токсикологическое значение четыреххлористого углерода. Как хороший растворитель жиров, лаков, смол, восков, каучука и т. п. четыреххлористый углерод нашел широкое применение в народном хозяйстве. Применяется CCl_4 также для удаления жировых пятен и в качестве консервирующего для меховых изделий. Преимущество его как органического растворителя заключается в том, что он не воспламеняется.

В медицинской и ветеринарной практике четыреххлористый углерод применяется в качестве противоглистного средства. В результате хорошего всасывания его из кишечника, особенно в присутствии жиров, при неосторожном обращении с ним имели место отравления. Нам, например, известен случай отравления черно-бурых лисиц в питомнике в результате неправильного использования четыреххлористого углерода в качестве противоглистного.

Применяется четыреххлористый углерод и как средство для тушения пожаров, особенно для тушения горячей нефти, бензина и т. п., так как тяжелые пары его изолируют горящее вещество от кислорода воздуха. Однако при таком применении возможно отравление фосгеном, являющимся продуктом разложения четыреххлористого углерода.

В литературе время от времени приводятся случаи отравления CCl_4 как производственного характера, так и связанные с применением его в медицине и ветеринарии.

[illegible]

Четыреххлористый углерод ядовит как при вдыхании, так и при приеме его внутрь. При вдыхании он вызывает паркоз медленнее, чем хлороформ: действие его на организм напоминает действие хлороформа, но изменения в органах (печень, почки, сердце) более глубоки (жировое перерождение).

По вопросу о смертельной дозе CCl_4 при приеме внутрь сведения разнообразны. В силу ядовитости CCl_4 в СССР для работающих на производстве с ним обязательны раз в 6 месяцев профилактические медицинские осмотры.

3. 1,2- дихлорэтан (хлористый этилен) $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и трихлорэтилен C_2HCl_3

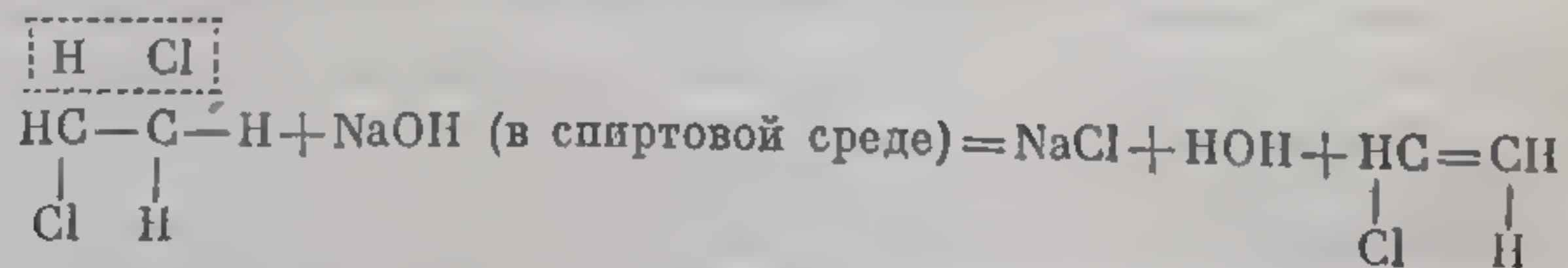
Дихлорэтан представляет собой тяжелую бесцветную подвижную жидкость с запахом, напоминающим запах хлороформа. Температура кипения $83,7^\circ$, удельный вес 1,25 при 20° . В воде дихлорэтан почти нерастворим. Растворимость его составляет 0,922 г в 100 мл воды при 0° ; 0,855 г при 10° , 0,869 г при 20° и 0,894 г при 30° . Дихлорэтан хорошо растворяется в спирте и других органических растворителях. По отношению к воде, кислотам и щелочам он весьма стоек. Воспламеняется с трудом. Технический дихлорэтан всегда содержит примесь трихлорэтилена.

Трихлорэтилен — бесцветная жидкость с запахом, напоминающим запах хлороформа. Температура кипения $86,9^\circ$. При окислении трихлорэтилена получается фосген.

Из биоматериала дихлорэтан изолируют перегонкой с водяным паром. При этом при наличии в объекте исследования более 1 г хлористого этилена в дистилляте можно наблюдать наличие капель вещества. При малых количествах дихлорэтан перегоняется главным образом в первую порцию дистиллята. Перегоняется с водяным паром также трихлорэтилен.

При специальных исследованиях на наличие дихлорэтана целесообразно собирать дистиллят в количестве 300 мл, затем подвергать его перегонке из колбы Вюрца, собирая первые 200 мл дистиллята. Второй дистиллят нужно дважды перегонять с дефлегматором и собрать сначала 50 мл, а затем, при 4-й перегонке, — 10 мл. Из последнего дистиллята и производят качественные реакции.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е д и х л о р э т а н а .
1. Как и другие галогенопроизводные, при нагревании со спиртовым раствором едкой щелочи (стр. 81) дихлорэтан отщепляет органически связанный хлор, который обнаруживают затем реакцией с нитратом серебра в азотно-кислой среде (см. табл. 2). Реакция отщепления органически связанного хлора при наличии в дистилляте дихлорэтана идет трудно и требует продолжительного нагревания, поэтому А. В. Степанов рекомендует для этих исследований смешать дистиллят с 4-кратным объемом этилового спирта и отщепление Cl^- вести под действием металлического натрия:



Второй атом хлора, стоящий при атоме углерода с двойной связью, при этих условиях не отщепляется или отщепляется с очень большим трудом.

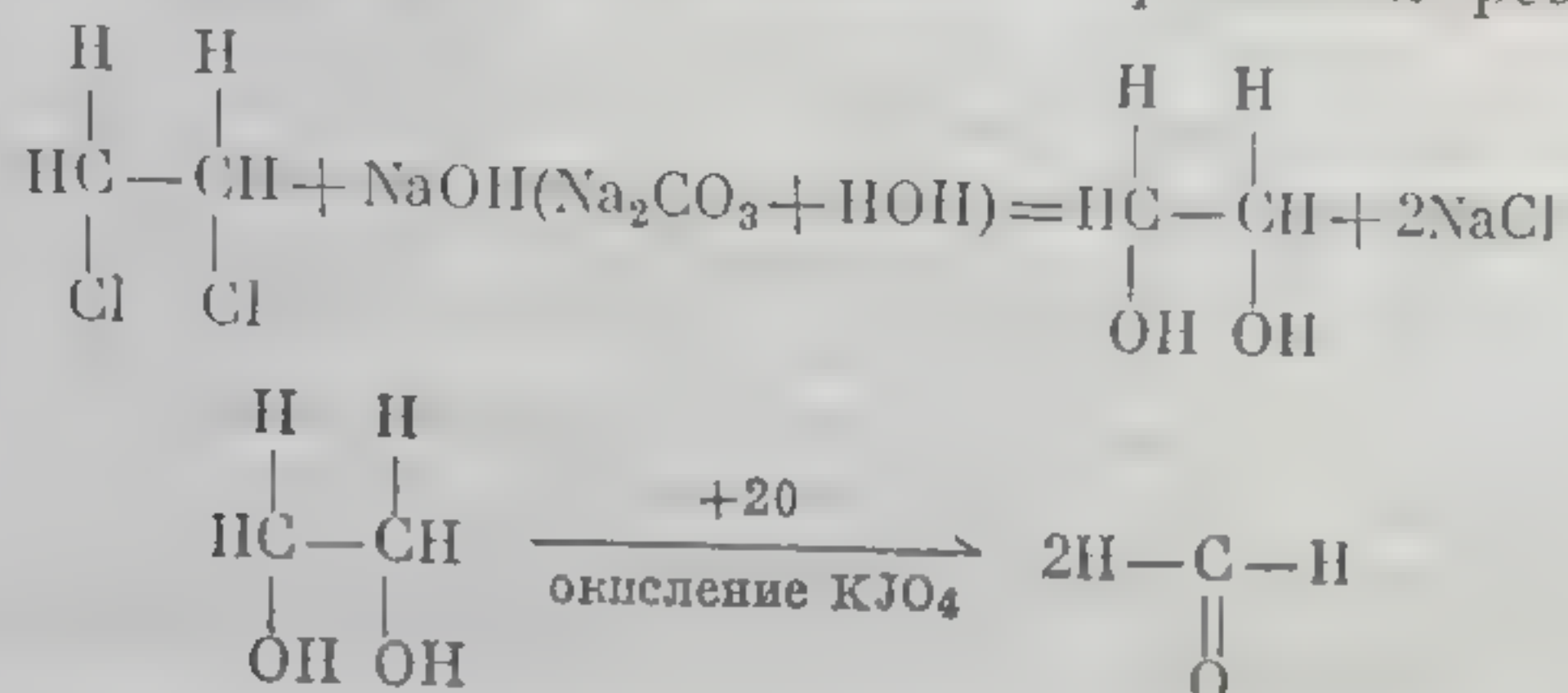
Параллельное проведение слепого опыта, конечно, необходимо и здесь.

2. Отщепление органически связанного хлора от хлористого этилена происходит почти полностью при нагревании в условиях повышенного давления. На основе этого В. А. Назаренко и Н. Б. Лапкина (1952)¹ разработали несколько реакций обнаружения хлористого этилена, основанных на отщеплении хлора от него при повышенном давлении и доказательстве затем продуктов отщепления:

а) 0,5 мл дистиллята при помощи капиллярной пипетки помещают в миллилитровую ампулу и смешивают с 0,5 мл 10% раствора соды. Ампулу

¹ В. А. Назаренко и Н. Б. Лапкина. Журнал аналитической химии, т. VII, в. 2, стр. 92—95.

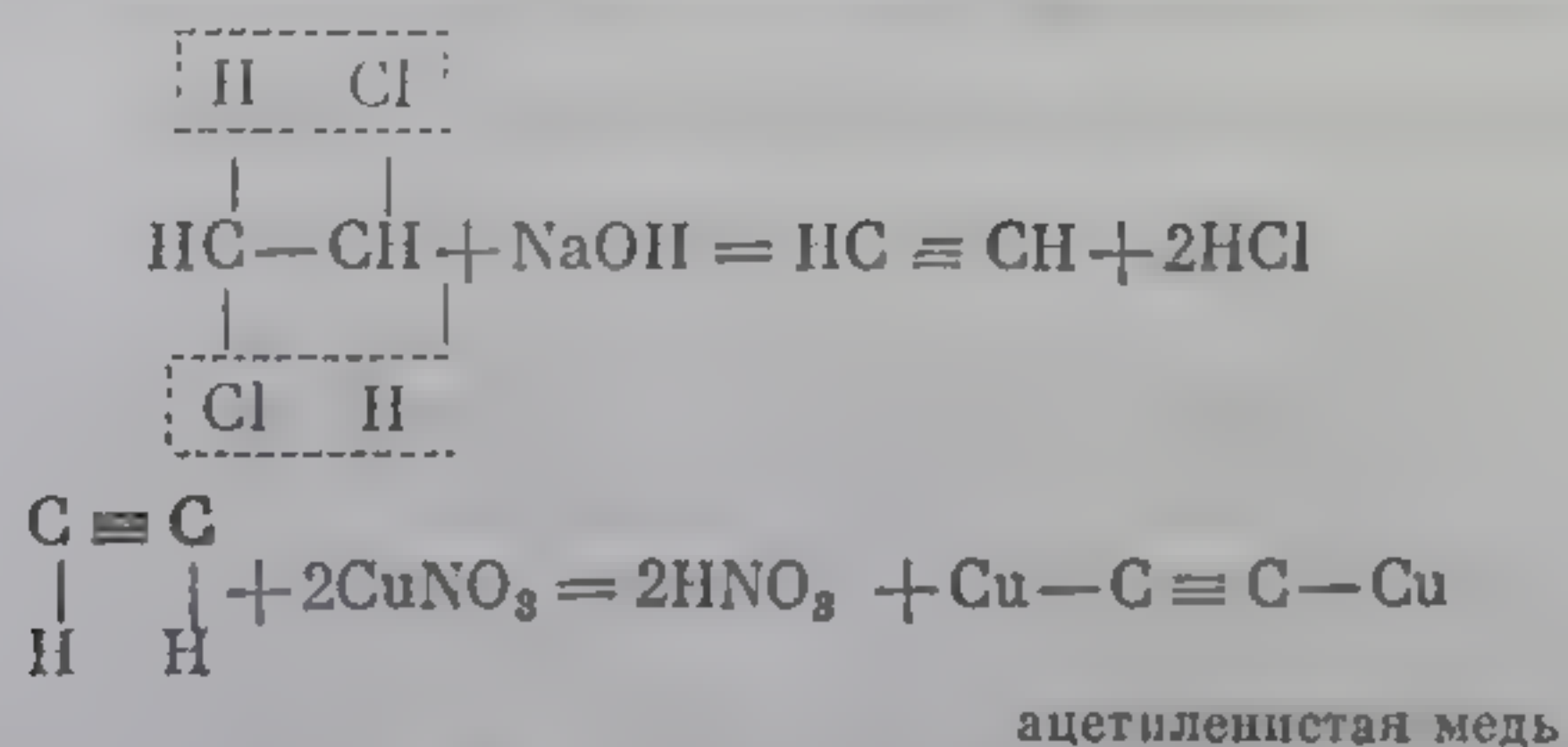
запаивают и на 4 часа а не на 1 час, как указывают авторы метода¹⁾ помещают в кипящую воду. По охлаждении ампулу вскрывают, жидкость при помощи капельной пипетки переносят в маленькую пробирку, добавляют 6—7 капель серной кислоты (1 : 8) до кислой реакции, затем 2 капли 5% раствора перйодата калия или натрия в 1 н. растворе серной кислоты. Оставляют на 5 минут, затем по каплям добавляют насыщенный раствор сернистого ангидрида до исчезновения выделяющегося вначале йода и 2 капли раствора фуксинсернистой кислоты. Тотчас, чаще через 10—25 минут, возникает розовая окраска. Окраску, появившуюся через 35—40 минут, во внимание не принимают. Уравнение реакции:



Формальдегид обнаруживают реакцией с фуксинсернистой кислотой. Чувствительность реакции 0,4 мг хлористого этилена в водном растворе при разбавлении 1 : 1200²⁾.

б) В равных условиях проведенная реакция дает после подкисления азотной кислотой и добавления 10% раствора нитрата серебра ясно заметную муть от образовавшегося хлорида серебра.

в) 0,5 мл дистиллята в запаянной ампуле на 1 мл нагревают 4 часа в водяной бане с 0,5 мл 30% раствора едкого натра. По охлаждении ампулу вскрывают, содержимое подкисляют по лакмусу 30% уксусной кислотой и добавляют 2 капли свежеприготовленного аммиачного раствора одновалентной меди³⁾ — получается розовое или вишнево-красное окрашивание



Открывается 0,25 мг $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ при разбавлении 1 : 2000. Описанные реакции дают также 1,2-дибромэтан и 1,1-дихлорэтан. С дистиллятом, полученным при перегонке внутренних органов трупов, эта реакция удается не всегда.

3. Трихлорэтилен, так же как и дихлорэтан, дает реакцию отщепления органически связанного хлора при взаимодействии с металлическим натрием в спиртовом растворе.

¹⁾ А. А. Васильева в судебно-медицинская лаборатория бюро судебно-медицинской экспертизы Мосгорздравотдела.

²⁾ По опытам А. А. Васильевой чувствительность реакции составляет 0,48 мг вещества.

³⁾ Приготовление аммиачного раствора меди: 1 мл раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 4 г хлоридрата гидроксиламина растворяют в небольшом количестве воды, добавляют 5 мл 20% раствора NH_4OH и взбалтывают до обесцвечивания. Доводят водой до 50 мл.

4. В отличие от описанных ранее галогенопроизводных, дистиллят, содержащий дихлорэтан, не дает реакции образования изонитрила, не окрашивается при нагревании со щелочным раствором резорцина, не обладает способностью восстанавливать $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в CuOH и Cu_2O .

5. 2 мл дистиллята или раствора трихлорэтана смешивают в пробирке с 1 мл химически чистого пиридина и приливают 50% раствора едкого натра, который образует верхний слой. Пробирку погружают на 1 минуту в нагретую до 70° водяную баню. Трихлорэтилен вызывает образование фиолетового пигмента, растворяющегося в пиридине, что может служить не только для качественного обнаружения, но и для количественного колориметрического определения его. Чувствительность — 0,001 мг. Этиловый алкоголь мешает этой реакции. Хлороформ, бромформ, йодоформ, хлоралгидрат, дихлорэтилен, тетра- и пентахлорэтан также дают описанную выше реакцию. Не дают окрашивания: хлористый этилен $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, этиленхлоргидрин $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{Cl}$, хлористый этил и гексахлорэтан. Результат реакции зависит от температуры и концентрации растворов едкого натра.

Количественное определение возможно по отщепленному с помощью металлического натрия в присутствии винного спирта хлору (стр. 83). Определяется около 50% хлора от теоретически вычисленного.

Токсикологическое значение. Дихлорэтан имеет большое применение в различных видах промышленности. Являясь прекрасным растворителем жиров, смол, масел, восков и парафинов, он применяется в разнообразных экстракционных процессах. Употребляется для обработки кожи перед дублением, для извлечения жира из шерсти, для изолирования алкалоидов из растительного сырья, для различных видов химической чистки и т. д. Дихлорэтан является исходным продуктом для синтеза различных веществ (двухатомных спиртов и их эфиров, аминов, непредельных соединений, например хлористого винила и др.). Применяется дихлорэтан также как антисептик и как инсектофунгицид, в пушном хозяйстве при токсокарозе и унцинариозе серебристо-черных лисиц.

Трихлорэтилен также имеет широкое применение в качестве растворителя, консерванта (для яиц), средства борьбы с паразитами и для других целей.

Дихлорэтан как вещество, ядовитое и при вдыхании, и при приеме внутрь, имеющее широкое применение, неоднократно приводил к необходимости производства судебнохимического исследования «неизвестных жидкостей», выпитых вместо водки или ликера, «пива», к которому «для крепости» был добавлен по незнанию его ядовитости дихлорэтан. Внутренних органов трупов людей, отравившихся или отравленных по ошибке дихлорэтаном. Отравления, даже со смертельным исходом, имели место также при вдыхании паров дихлорэтана на производстве и в быту, например при чистке одежды в тесном, плохо проветриваемом помещении. В предупреждении промышленных отравлений большую роль сыграл порядок, требующий сообщать органам санитарного надзора о каждом заказе, например на лак, содержащий хлористый этилен, с указанием количества лака, его рецептуры, назначения, места применения, что позволяет своевременно требовать принятия соответствующих мер. Судебнохимические исследования на наличие трихлорэтилена были связаны главным образом с применением этого вещества в ветеринарной практике в качестве противоглистного.

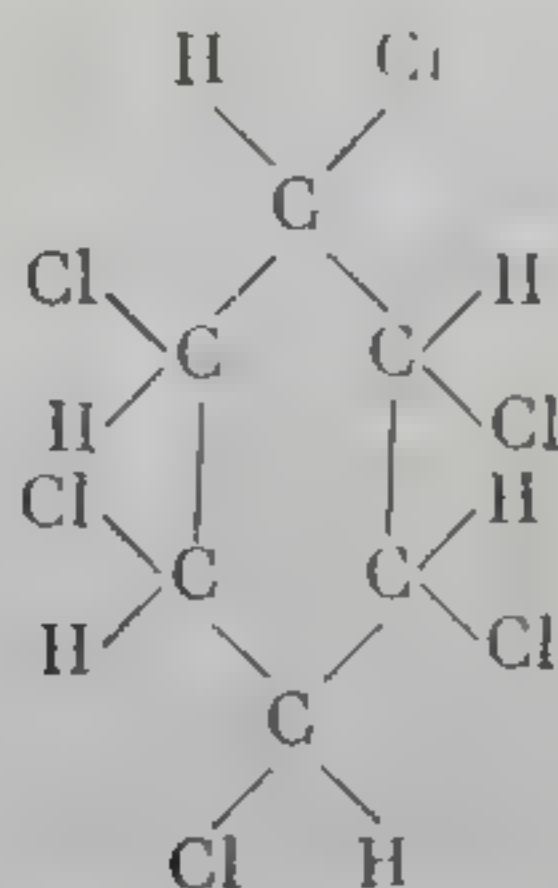
Картина отравления дихлорэтаном напоминает отравление четыреххлористым углеродом. При отравлении через рот наблюдается рвота, понос, увеличенная болезненная печень, резкое вздутие живота, анурия, приступы уремии и смерть. Основное его действие — на центральную

нервную систему и кроветворный аппарат. Смертельной дозой дихлорэтана при приеме внутрь считается 100 г его. Судебно-медицинское исследование трупа не дает характерных признаков, за исключением асфиксии и напоминающего хлороформ (при остром отравлении) запаха из полостей трупа.

Особые случаи обнаружения и определения дихлорэтана и трихлорэтилена. 1. В воздухе производственных предприятий. Являясь продуктом большого народнохозяйственного значения, дихлорэтан представляет большой интерес для промышленно-санитарной химии. Определение дихлорэтана, как и других галогенопроизводных, в воздухе промышленных предприятий основано на разрушении молекулы хлористого этилена и определении отщепленного хлора. В руководствах описаны 2 метода отщепления хлора: сжигание органического вещества с последующим улавливанием и определением продуктов сжигания и отщепление органически связанного хлора спиртовым раствором едкой щелочи с дальнейшим исследованием на ион хлора. Количественное определение трихлорэтилена также производится либо по хлору, после отщепления его тем или иным путем, либо колориметрически после взаимодействия трихлорэтана с пиридином.

2. В зерне, содержащем дихлорэтан. Дихлорэтан выдувается струей очищенного от хлора нагретого воздуха и поглощается спиртом. Сосуд со спиртом охлаждается извне. В дальнейшем производится определение дихлорэтана после отщепления от него органически связанного хлора.

4. Гексахлоран (гексахлорциклогексан, ГХЦГ, гаммексан $C_6H_6Cl_6$)



Гексахлоран — продукт присоединения (под влиянием солнечного света) 3 молекул хлора к молекуле бензола. Впервые получен в 1825 г. Фарадеем. Гексахлоран широко изучается с различных точек зрения, в частности с точки зрения действия на насекомых и растения. П. В. Сазоновым и А. А. Богдариной открыто свойство гексахлорана стимулировать рост растений. С 1947 г. началось производство гексахлорана в СССР. В народном хозяйстве гексахлоран занял достойное место среди ядохимикатов и широко применяется в виде дустов, эмульсий, суспензий, аэрозолей, растворов, карандашей и др. в качестве контактного яда.

Технический гексахлоран представляет собой сложную смесь изомеров, главным образом гексахлорциклогексана с некоторой примесью гента- и октахлорциклогексана и некоторых других соединений. Это — желтовато-белый порошок горького вкуса с запахом плесени. Все изомеры гексахлорана — кристаллические вещества с различной температурой плавления и неодинаковой растворимостью в органических растворителях. Наиболее ценный из изомеров — γ -изомер (содержится в количестве 10% и выше).

Лучшими растворителями для изомеров гексахлорана являются бензол, толуол, ксилол, метиловый и этиловый спирт, хлороформ, хлористый этилен, ацетон и этиловый эфир. Все изомеры гексахлорана устойчивы по отношению к концентрированным серной, азотной и соляной кислотам и окислителям. Под влиянием щелочей отщепляют 3 молекулы хлористого водорода, а при действии водорода в момент выделения (винный спирт и металлический натрий) 3 молекулы хлора.

Изолирование, обнаружение и определение гексахлорана при судебно-химических исследованиях разработано А. Ф. Рубцовым (Научно-иссле-

довательский институт судебной медицины Министерства здравоохранения СССР¹).

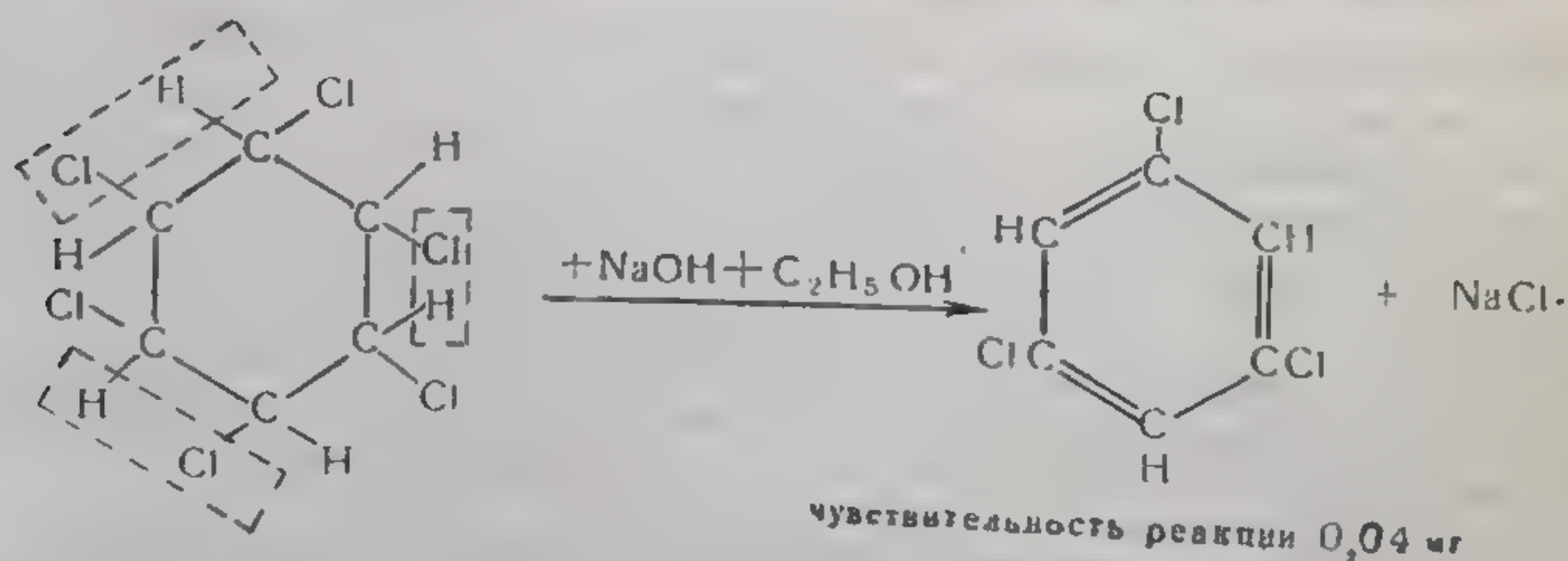
Тщательно измельченный исследуемый материал смешивают в колбе емкостью 750—1000 мл с дистиллированной водой до образования кашецеобразной массы, подкисляют до резко кислой реакции по лакмусу большим раствором щавелевой кислоты и подвергают перегонке с водяным паром. Дистиллят собирают в количестве 300 мл. Он, как правило, содержит твердые частицы белого цвета. На внутренней поверхности паровыводящей трубки и холодильника обычно откладываются частицы гексахлорана.

По окончании перегонки с водяным паром паровыводящую трубку и внутреннюю поверхность холодильника тщательно промывают эфиром. Эфирный раствор смешивают с дистиллятом. Перегонкой с водяным паром удается изолировать 25 мг и более гексахлорана, содержащегося в объекте исследования.

Качественное обнаружение гексахлорана. Дистиллят повторно извлекают эфиром, эфирные извлечения соединяют вместе и промывают водой. Эфирный раствор отделяют от водного посредством делительной воронки и фильтруют через двойной сухой фильтр. Эфир испаряют при комнатной температуре до объема нескольких миллилитров и производят следующие реакции:

1. Часть раствора нагревают с несколькими миллилитрами водного или спиртового раствора едкой щелочи в течение одного часа на кипящей водяной бане в колбе, снабженной обратным холодильником².

К жидкости по окончании нагревания (если для реакции применялся спиртовой раствор щелочи, то спирт удаляется почти полностью при нагревании на водяной бане) прибавляют избыток разбавленной 1 : 1 азотной кислоты до кислой реакции по лакмусу и 10% раствор нитрата серебра. Выделение белого творожистого осадка (или белой мути), растворимого в избытке раствора аммиака и вновь выделяющегося при прибавлении избытка азотной кислоты, является показателем наличия иона Cl^- , полученного при нагревании исследуемого вещества с раствором щелочи:



Параллельно ставится контрольный опыт (с теми же реактивами, взятыми в тех же количествах).

2. Вторую часть (равную по объему первой) эфирного извлечения помещают в колбу и смешивают с несколькими миллилитрами этилового спирта. Колбу закрывают пробкой, снабженной обратным холодильником, нагревают на кипящей водяной бане. В колбу через холодильник периодически вносят малые порции металлического натрия. Нагревание и прибавление металлического натрия производят в течение не менее 30 минут. По окон-

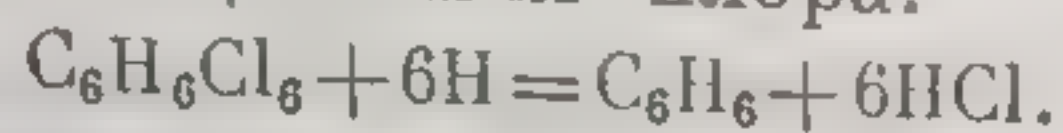
¹ Аптечное дело, 1952, № 6, стр. 33—38.

² По исследованиям А. Ф. Рубцова, в присутствии ацетона отгоняется до 85% гексахлорана, но при этом также перегоняется ДДТ.

чании нагревания основное количество спирта удаляют на водяной бане. Остаток растворяют в нескольких миллилитрах дистиллированной воды и прибавляют избыток (по лакмусу) азотной кислоты 1 : 1 и 10% раствор нитрата серебра. Выделяется осадок белого цвета.

Объем осадка хлорида серебра при этом должен быть приблизительно в два раза больше объема осадка, полученного при проведении реакции отщепления хлора с раствором едкой щелочи. Соотношение этилового спирта и металлического натрия должно быть 10 : 1.

Уравнение реакции отщепления хлора:



3. Третью часть эфирного извлечения смешивают с 2 мл концентрированной серной кислоты, 0,1 г нитрата натрия и нагревают при температуре 125—130° в течение 10 минут¹. Продукты нитрования извлекают эфиром. Остаток по испарении эфира исследуют реакцией со спиртовым раствором щелочи в присутствии ацетона. Красно-фиолетовая или розоватая окраска указывают на наличие продуктов нитрования. Реакцией удастся обнаруживать 3—4 мг вещества в пробе.

Совокупность положительных результатов трех реакций дает возможность сделать заключение о наличии гексахлорана в исследуемом объекте.

Количественное определение гексахлорана. Количественное определение гексахлорана производят аргентометрическим способом (индикатор — железо-аммонийные квасцы) по количеству иона Cl^- , образовавшегося при нагревании гексахлорана на кипящей водяной бане в течение 2 часов с приблизительно 0,3 н. раствором едкого натра.

Грамм-эквивалент гексахлорана равняется $\frac{M}{3}$.

При исследовании порошка гексахлорана или его дутов целесообразно производить отщепление органически связанного хлора при нагревании с раствором едкого натра и при нагревании с металлическим натрием в присутствии этилового спирта в количественной модификации. Теоретически при нагревании с металлическим натрием в присутствии этилового спирта должны отщепляться все 6 атомов хлора и соотношение отщепленного хлора должно составлять 1 : 2. Практически полного отщепления шести атомов хлора не достигается и по исследованиям А. Ф. Рубцова это соотношение составляет от 1:1,8 до 1:1,9.

Токсикологическое значение гексахлорана определяется широким применением его как контактного инсектицида против большого количества разнообразных насекомых — вредителей сельского хозяйства, бытовых вредителей и переносчиков болезней, а также против сорных растений. Действию гексахлорана на теплокровных животных и птиц посвящено много работ. Доказано, что гексахлоран токсичен при приемах внутрь как для теплокровных, так и человека и др. Особенно ядовитыми являются масляные растворы гексахлорана.

Признаки отравления у животных (в эксперименте): возбужденное состояние, учащенное дыхание, затем угнетение. Развиваются некоординированные движения, парез задних конечностей, в некоторых случаях судороги и отдельные подергивания. Смерть происходит от остановки дыхания.

Различные животные проявляют разную чувствительность к этому препарату. Так, известно, что кошки и лошади особенно чувствительны к нему. Общетоксическое действие у людей проявляется в головных болях, головокружении, ощущении угара, общей слабости, тошноте. В тяжелых

¹ Еще лучше реакция нитрования проходит с продуктом после отщепления 3 молекул хлористого водорода.

случаях наступают обмороки, утрачивается двигательная и чувствительная функции нервной системы. Индивидуальная чувствительность к препарату различна у различных людей. В литературе приводятся случаи отравлений людей со смертельным исходом как производственного, так и бытового характера. Смерть наступает, вероятно, в результате поражения центральной нервной и сердечно-сосудистой систем. При вскрытии особо характерных признаков не наблюдается. Отмечаются отеки слизистых пищевода, желудка, кишечника; полнокровие оболочек мозга, печени, почек, сердца, селезенки и других органов.

Смертельная доза гексахлорана для человека не установлена. При повторных введениях гексахлорана в животный организм имеет место кумуляция.

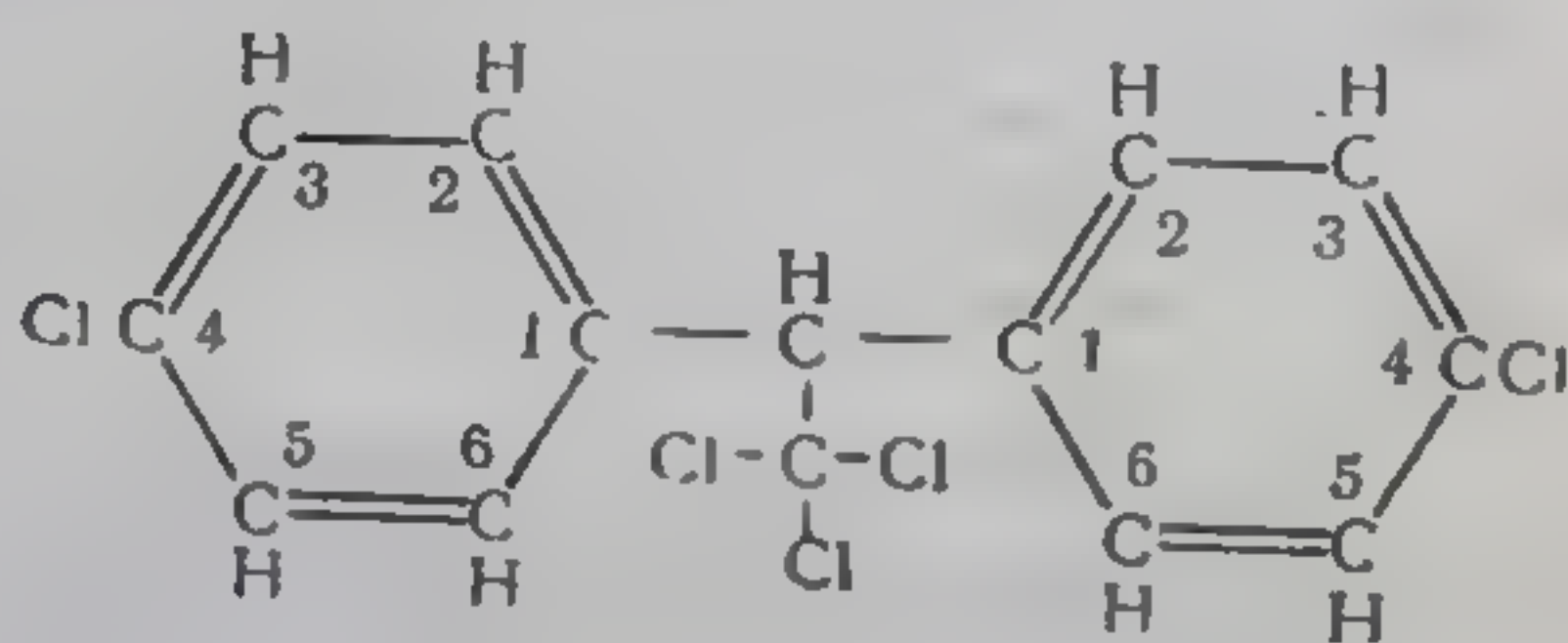
Из организма гексахлоран выделяется медленно. Особенностью его является способность выделяться с молоком матери.

Попадание гексахлорана в пищевые продукты приводит не только к приданию им неприятного вкуса и запаха, но в некоторых случаях (мука) делает их опасными для употребления в пищу.

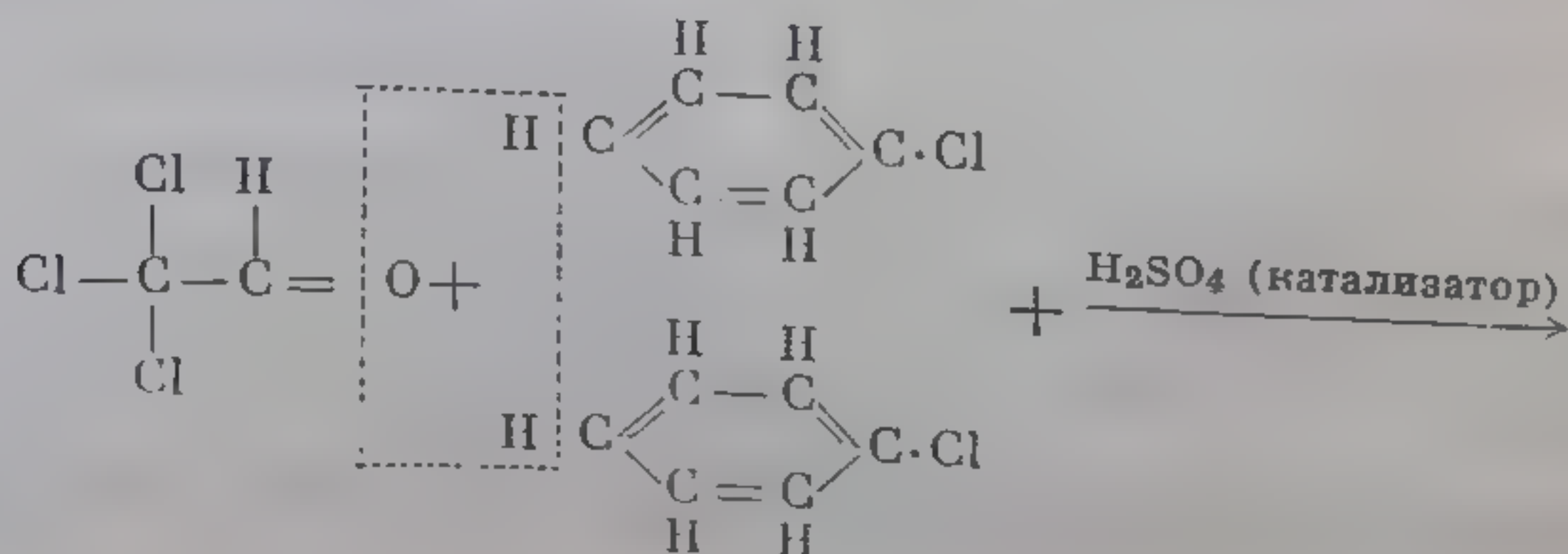
Особые случаи обнаружения и определения гексахлорана. Кроме внутренних органов трупов, объектами судебнохимического исследования для доказательства в них гексахлорана могут явиться воздух производственных предприятий и пищевые продукты.

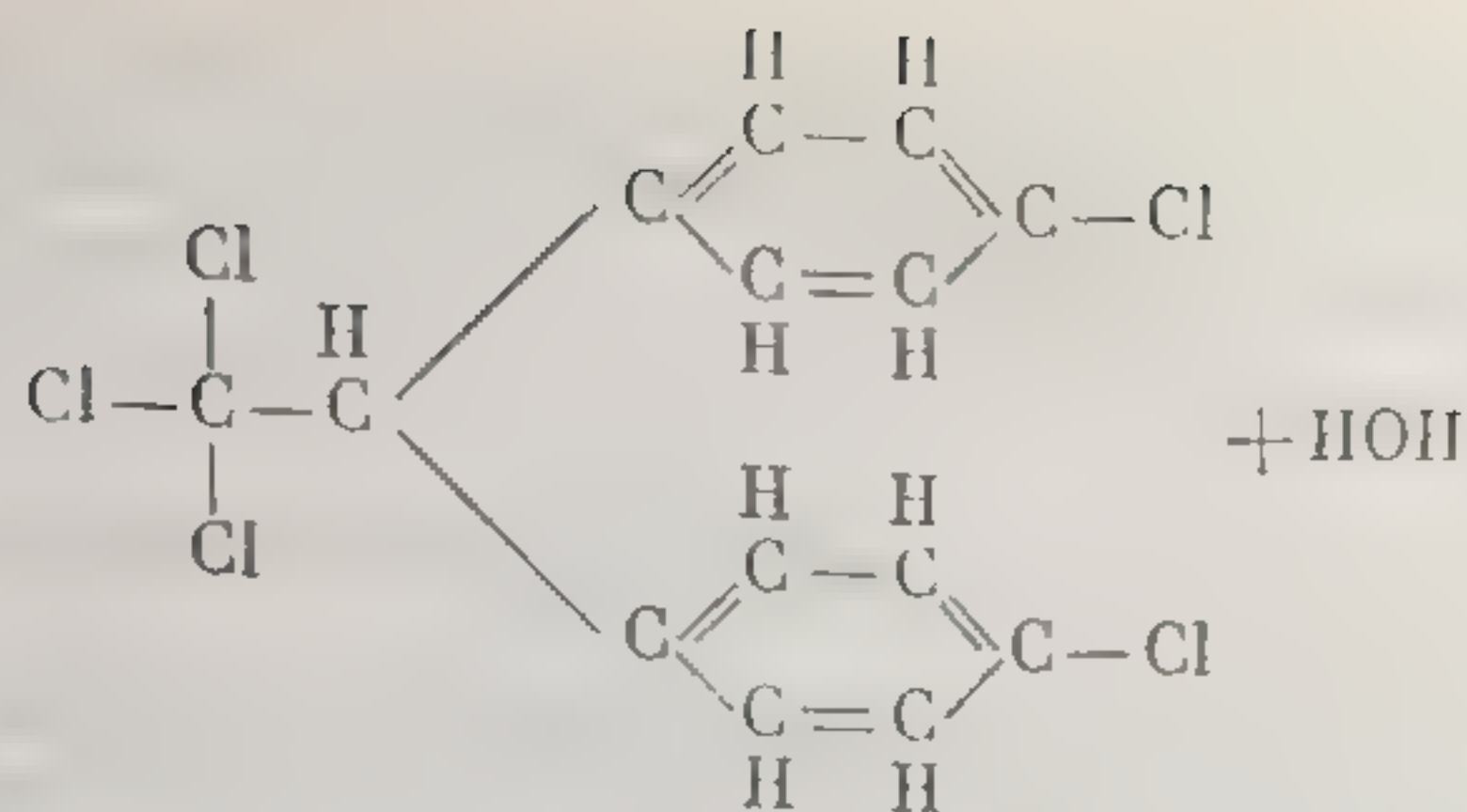
При исследовании пищевых продуктов, обработанных гексахлораном, последний изолируют или по приведенному выше методу, или экстрагируют органическим растворителем, а остаток по удалении последнего исследуют, как описано выше. При исследовании воздуха производственных предприятий воздух просасывают через воронку с пористой пластинкой или бумажный фильтр, отмытый от Cl^- ; гексахлоран смывают горячим винным спиртом и определяют по органически связанному хлору.

5. Дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ, пентахлорин)



Дихлордифенилтрихлорметилметан, или пентахлорин, представляет собой продукт конденсации хлорала с хлорбензолом и может рассматриваться как метан, у которого один атом водорода замещен группой $-\text{CCl}_3$, а 2 других — остатками $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, или как этан, у которого 3 атома водорода у одного атома углерода замещены 3 атомами хлора, а 2 атома водорода у другого атома углерода замещены остатками $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$. Отсюда и названия пентахлорина: дихлордифенилтрихлорметилметан и дихлордифенилтрихлорэтан.



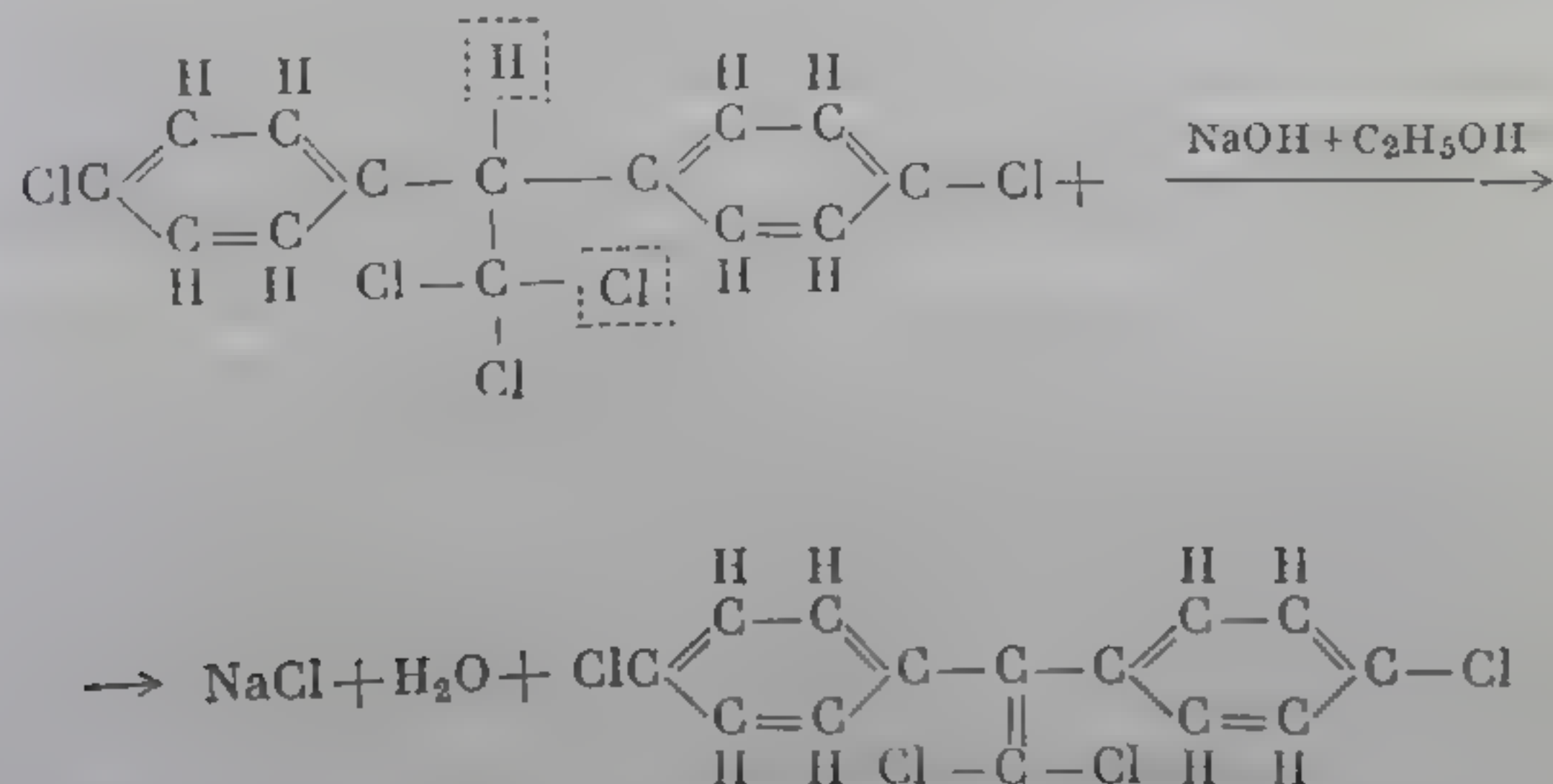


Пентахлорин синтезирован впервые в 1874 г. В 1937 г. открыты его инсектицидные свойства, а в 1947—1948 гг. мировое производство этого препарата достигало уже нескольких десятков тысяч тонн.

ДДТ представляет собой белое кристаллическое вещество без вкуса, без запаха, с температурой плавления 108—109,5°. Он нерастворим в воде, кислотах и щелочах, но хорошо растворяется во многих органических растворителях: горячем этиловом спирте, эфире, кетонах, сложных эфирах низших жирных кислот, ароматических углеводородах, галогенопроизводных углеводородов жирного и ароматического ряда, хорошо растворяется в маслах, жирах, керосине, мыле.

С водяным паром по общему ходу судебнохимического исследования ДДТ не перегоняется. Для его извлечения из внутренних органов и выделений человека рекомендован эфир как вещество, заметно растворяющее ДДТ и не растворяющее неорганических галогенных соединений, всегда присутствующих в объектах судебнохимического исследования. Для экстрагирования ДДТ из жира человека рекомендовано выделение его на колонке с последующим элюированием ацетоном. При исследовании на наличие ДДТ пищевых продуктов применяют бензол, четыреххлористый углерод, горячий спирт. Продукт экстрагирования отфильтровывают, органический растворитель удаляют выпариванием, а остаток по его удалении подвергают качественному и количественному анализу.

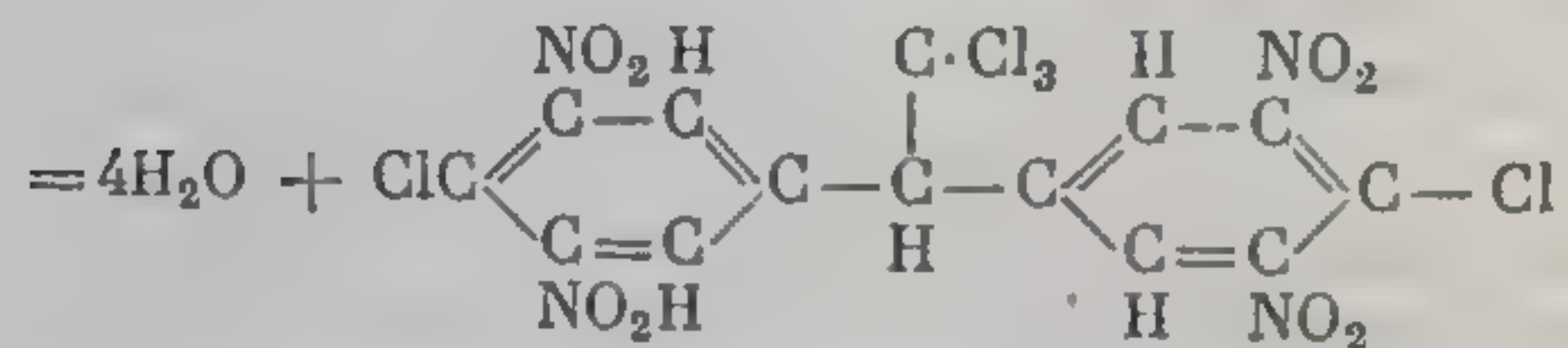
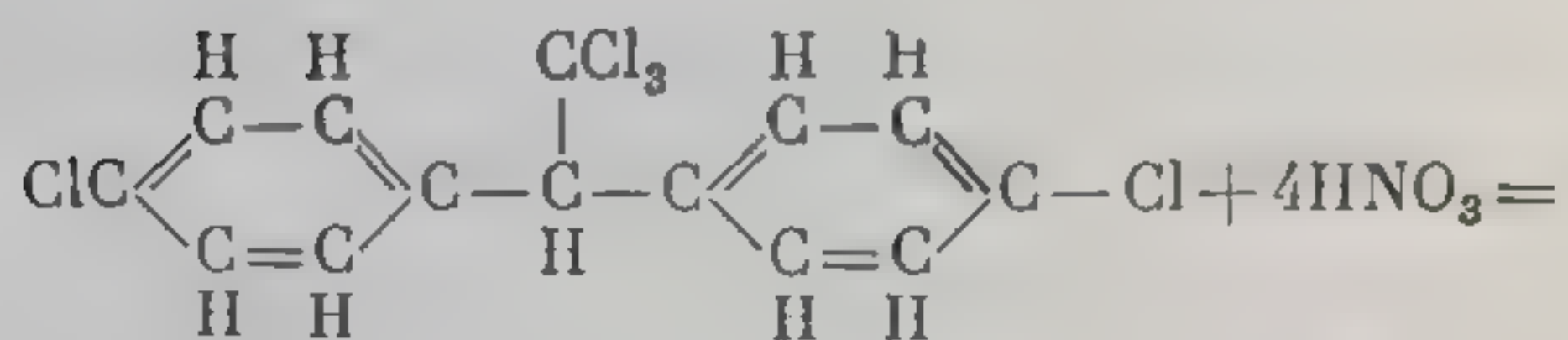
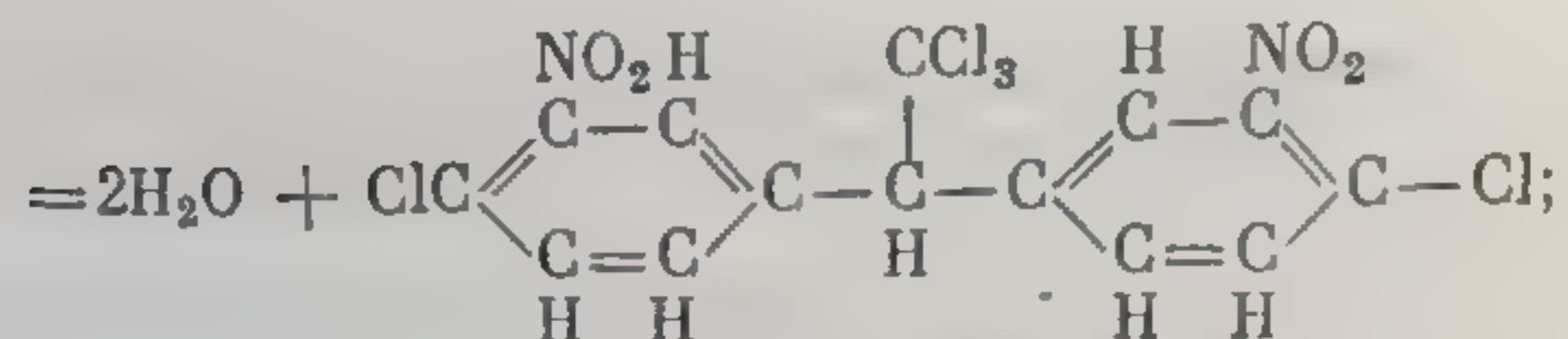
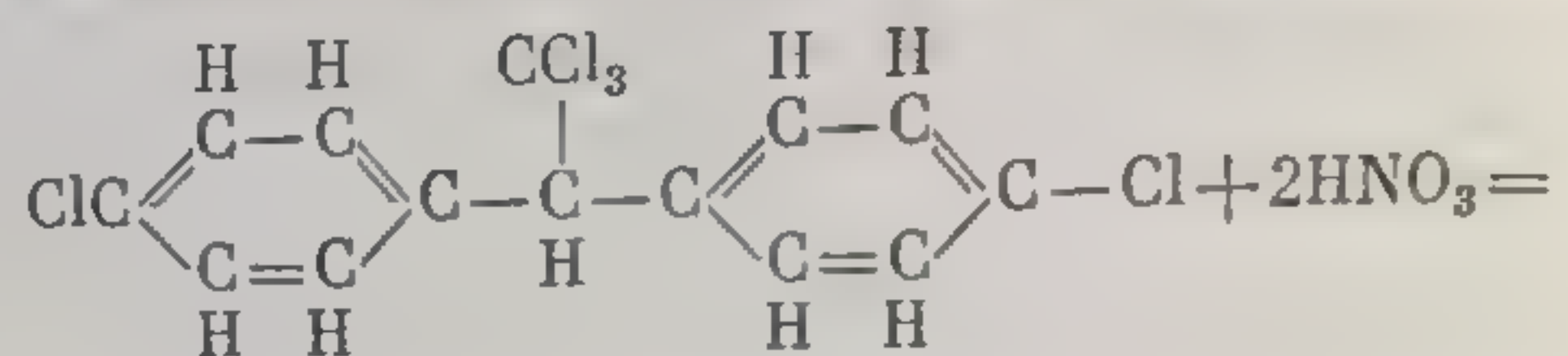
Качественное обнаружение ДДТ. 1. Часть остатка по удалении органического растворителя кипятят в пробирке 5—8 минут с 2—3 мл 0,5 н. спиртового раствора едкого кали или едкого натра:



Полученную жидкость по охлаждении осторожно подкисляют (азотной кислотой до кислой реакции по лакмусу) и смешивают с раствором нитрата серебра — муть или осадок указывают на наличие вещества, содержащего органически связанный хлор. Параллельно проводят реакцию в тех же точно условиях (слепой опыт), но без нагревания.

2. Другую часть остатка смешивают с 2 мл раствора 0,1 г сухого нитрата натрия в концентрированной серной кислоте и осторожно, избегая обугливания, нагревают при температуре 125—130° в течение 10 минут. По охлаждении продукт нитрования выливают в 10—15 мл воды и повторно

(2—3 раза) извлекают небольшими порциями эфира. Эфирный слой отделяют, пропускают для очистки через возможно маленький фильтр и эфир испаряют в небольшой фарфоровой чашке при комнатной температуре.



При действии на остаток метаноловым раствором метилата натрия (4 г металлического натрия в 100 мл метилового спирта) появляется сине-фиолетовое окрашивание. Чувствительность реакции (определенная на чистом ДДТ) равна 0,05 мг вещества в пробе.

Количественное определение ДДТ. Это определение основано на отщеплении одного атома хлора от молекулы ДДТ при нагревании остатка по извлечении органическим растворителем со спиртовым раствором водной щелочи и 5 атомов хлора при нагревании этого остатка со спиртом и металлическим натрием (соотношение 100:1) в течение 30—60 минут. Методика определения такая же, как это описано при хлороформе и хлоралгидрате. Соотношение хлора, отщепленного этим методом, приближается к 1:5.

Токсикологическое значение ДДТ (пентахлорина). Так же как и значение гексахлорана, токсикологическое значение ДДТ определяется широчайшим применением его в качестве контактного инсектицида против разнообразных насекомых. Наличие ДДТ (и гексахлорана) способствует успешной борьбе с мухами, комарами, москитами, вшами и другими насекомыми — вредителями сельского хозяйства и животных, переносчиками инфекционных заболеваний. Поэтому он применяется как добавка к побелочному материалу, краскам для различных целей, лаку. Им импрегнируют ткани и поверхности внутри помещений, что надолго предохраняет от обитания в них моли и других насекомых. С помощью ДДТ в СССР ликвидирована как массовое заболевание малярия.

Введенный внутрь ДДТ, особенно в виде раствора его в масле, ядовит для теплокровных животных и человека. В печени и почках отравленных животных ДДТ вызывает патологические изменения. Тяжелые поражения наблюдаются в легких и трахее при введении препарата через дыхательные органы. Смертельная доза ДДТ для человека не установлена.

Препарат, введенный в организм (особенно в масляных и других растворах), быстро всасывается и адсорбируется всеми органами, особенно

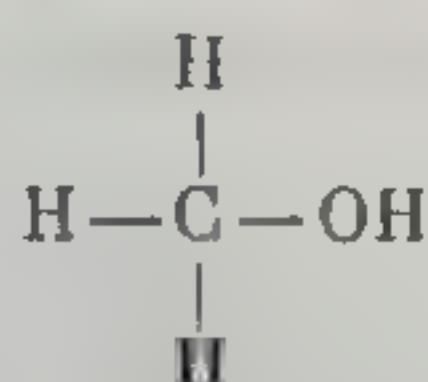
костным мозгом, почками, мышцей языка, прямой кишкой. Задерживается в органах до 20 дней. Обладает кумулятивным действием.

Из организма животных препарат выделяется в основном желудочно-кишечным трактом, а также молочными железами и почками.

§ 3. СПИРТЫ (АЛКОГОЛИ)

Из спиртов наибольшее токсикологическое значение имеют метиловый спирт (метанол), этиловый, или винный, спирт (этанол) и изоамиловый спирт — одна из главных составных частей сивушных масел. Сравнительно недавно токсикологическое и судебнохимическое значение приобрел этиленгликоль — первый член гомологического ряда двухатомных спиртов.

1. Метиловый алкоголь (метанол) (Alcohol methylicus)



Чистый метиловый спирт представляет собой подвижную бесцветную прозрачную жидкость, смешивается во всех отношениях с водой и большинством органических растворителей. По запаху и вкусу напоминает этиловый спирт. Удельный вес при 15° равен 0,79648; температура кипения 64,8—66°.

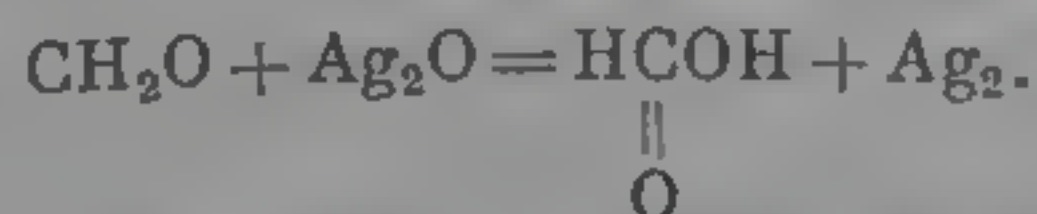
Метиловый спирт изолируется из биоматериала перегонкой с водяным паром и поступает обычно в первые порции дистиллята. Во избежание больших потерь метилового спирта удобно приемники с дистиллятом охлаждать льдом или хотя бы холодной водой. При малых количествах спирта в объекте исследования, что имеет место в подавляющем большинстве случаев судебнохимического исследования, дистиллят подвергают повторным перегонкам с дефлегматором и несколько миллилитров дистиллята, полученного после двух- или трехкратной дефлегмации, исследуют затем качественно и количественно. Потери метилового спирта в процессе изолирования зависят от общего количества его в биоматериале и в среднем достигают 32% (С. Б. Новиков).

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е м е т и л о в о г о
с п и р т а¹. Наиболее характерными и чувствительными реакциями доказательства метилового спирта являются те из них, которые основаны на окислении его в формальдегид и доказательстве этого последнего. Поэтому, прежде чем исследовать дистиллят на метиловый спирт, необходимо убедиться в том, что он не дает реакций на наличие формальдегида².

1 мл первого дистиллята помещают в пробирку, смешивают его с равным объемом 25% серной кислоты и добавляют 1 мл 2% раствора перманганата калия. Смесь взбалтывают, пробирку закрывают пробкой, поме-

¹ При написании качественных реакций обнаружения метилового спирта в биоматериале были использованы данные, приводимые в диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук С. Б. Новикова («Судебнохимические методы открытия метилового спирта и его сохраняемость в трупном материале». М., 1951).

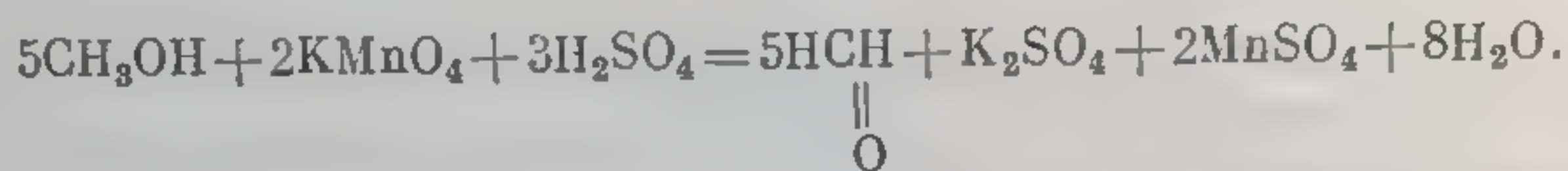
² При наличии последнего его удаляют окислением окисью серебра. К дистилляту прибавляют несколько миллилитров 10% раствора нитрата серебра и 30% раствора едкого натра, нагревают с восходящим холодильником и перегоняют:



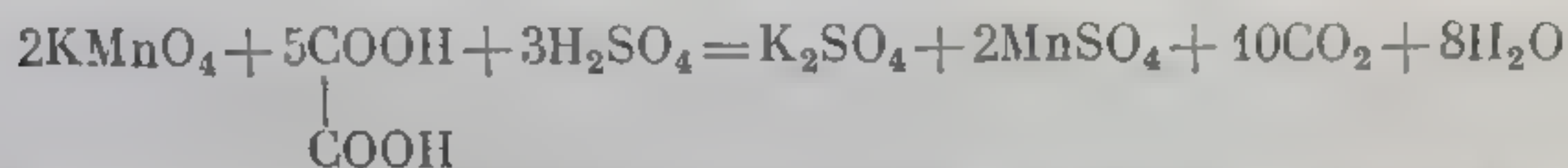
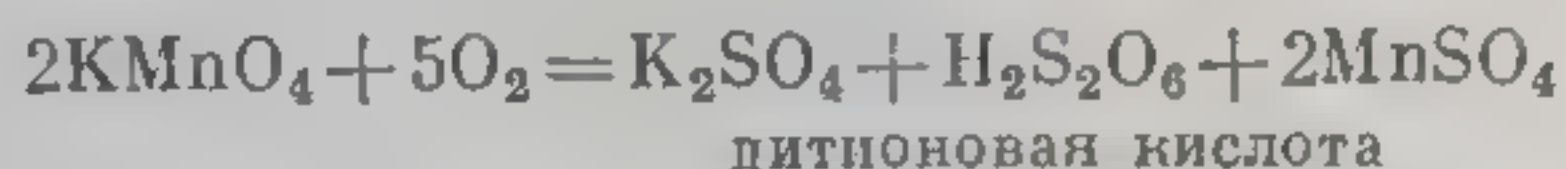
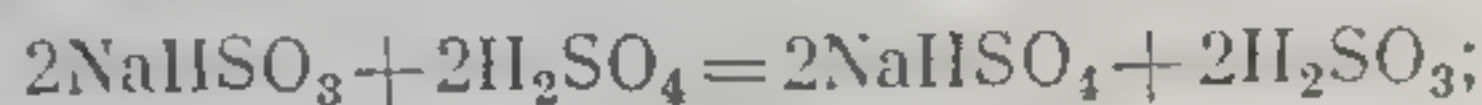
В полном окислении формальдегида убеждаются повторением реакции с кодеином и концентрированной серной кислотой.

щают в холодную воду и оставляют в ней на 10—20 минут. Если красно-фиолетовая окраска перманганата калия при этом исчезнет, операцию окисления повторяют еще раз до сохраняющейся окраски KMnO_4 . При наличии метилового спирта в дистилляте он окисляется, одним из первых

продуктов окисления его является $\text{HC} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array}$:



Для уничтожения избытка перманганата к испытуемой жидкости по каплям прибавляют до обесцвечивания 15% раствор бисульфита натрия или щавелевой кислоты:



Полученную после окисления жидкость делят на 2 части и исследуют реакциями:

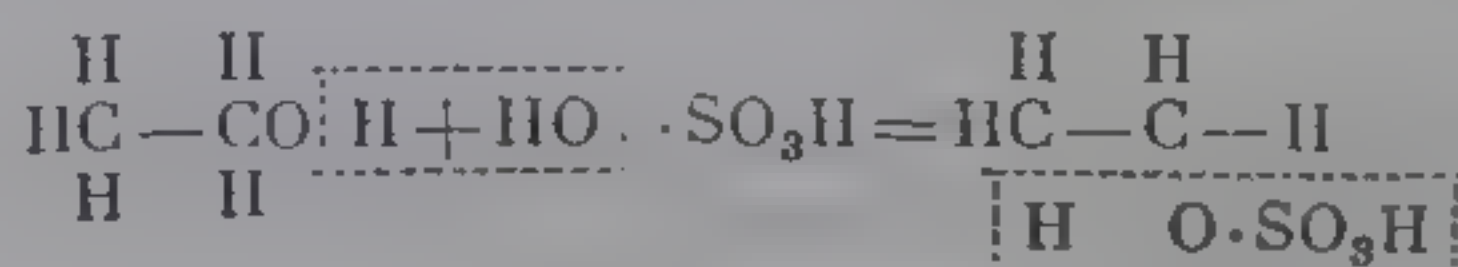
а) с раствором кодеина в концентрированной серной кислоте, для чего 1 мл полученного раствора смешивают в фарфоровой чашке или на фарфоровой крышке с 5 мл концентрированной серной кислоты; по охлаждении сюда же вносят 0,02—0,03 г сухого кодеина (или морфина) — тотчас или через несколько минут при наличии в исследуемом растворе формальдегида появляется красно-фиолетовое до сине-фиолетового окрашивание;

б) с раствором фуксиносернистой кислоты, для чего 1 мл жидкости, полученной после окисления перманганатом калия, смешивают с 1 мл раствора фуксиносернистой кислоты — через некоторое время при наличии формальдегида (продукта окисления метилового спирта) появляется синее или сине-фиолетовое окрашивание.

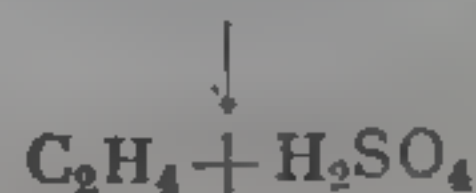
В расчет принимают окраску, получившуюся только в течение первых 30 минут.

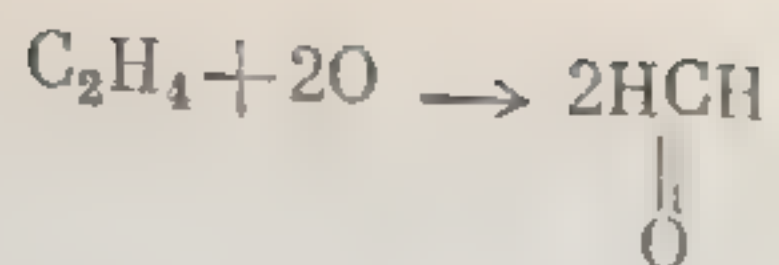
Чувствительность реакции (после проведения окисления) составляет 0,1 мг при взаимодействии с раствором кодеина в концентрированной серной кислоте (в случае морфина — 0,15 мг и апоморфина — 0,05 мг) и 0,1 мг при взаимодействии с фуксиносернистой кислотой в кислой среде.

На результатах реакций может вредно отразиться наличие в дистилляте этилового спирта. Последний при достаточно бурном течении реакции и разогревании подвергается окислению жидкости может потерять молекулу воды и дать этилен, который затем окисляется до формальдегида. При этом происходят следующие реакции:



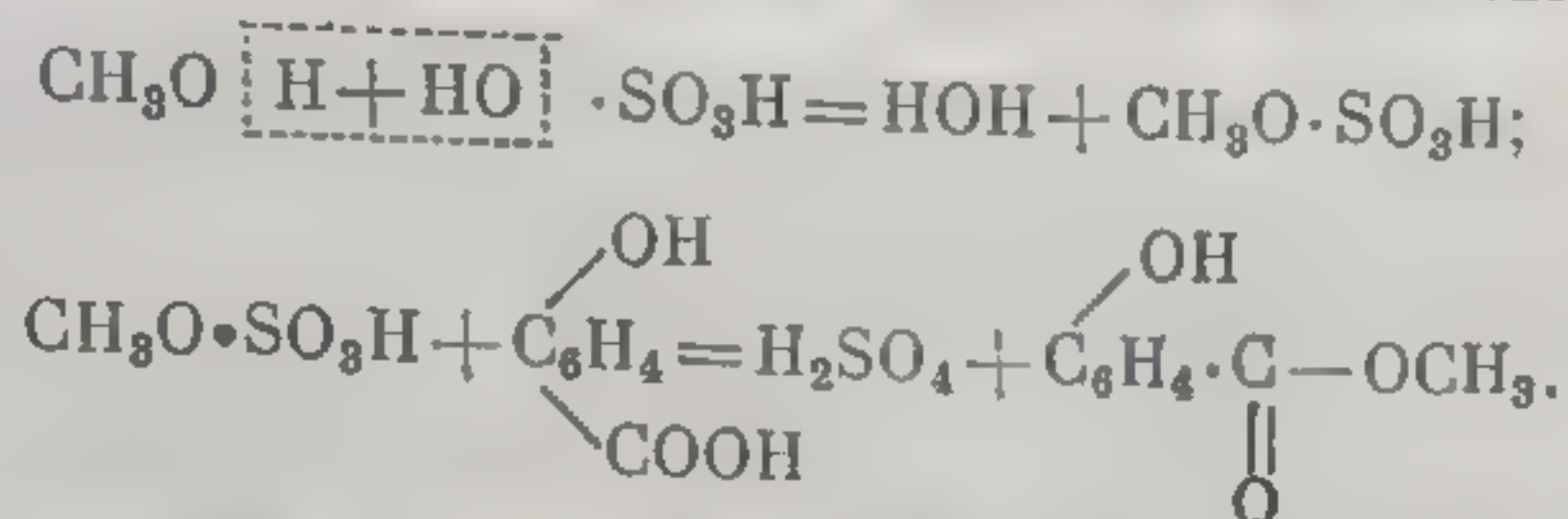
в присутствии концентрированной
серной кислоты





Достаточно характерной реакцией обнаружения метилового спирта является реакция перевода его в метиловый эфир салициловой кислоты.

Для этого 1 мл дистиллята смешивают с 0,03—0,05 г кристаллической салициловой кислоты или ее соли (до насыщения ею дистиллята) и 2 мл концентрированной серной кислоты. Жидкость осторожно нагревают на голом огне. В присутствии метилового спирта развивается характерный запах метилового эфира салициловой кислоты:



Концентрированная серная кислота, как видно из уравнения, играет роль катализатора. Реакцией удастся обнаружить 0,3 мг метилового спирта в исследуемой пробе.

Реакция образования метилового эфира салициловой кислоты может иметь значение только в случае получения отрицательных результатов реакций на наличие винного спирта, так как этиловый эфир салициловой кислоты по своему запаху напоминает метиловый эфир салициловой кислоты, хотя запах этот слабее, а реакция по своей чувствительности в 33—37 раз уступает реакции с метиловым спиртом. Наименьшее количество 95% этилового спирта, обнаруживаемого этой реакцией, составляет 10—11 мг.

Количественное определение метилового спирта. В зависимости от характера объекта судебнохимического исследования возможны различные пути количественного определения метилового спирта.

I. При объекте, представляющем собой жидкость (напитки, одеколоны и т. п.), содержащую довольно большие количества метилового спирта и не содержащую винного (этилового) спирта, возможно определение метилового спирта в ней по удельному весу. Для этого жидкость предварительно освобождают от летучих кислот и эфирных масел. Для связывания летучих кислот ее обрабатывают свежесажженным карбонатом кальция (действуют раствором соды на раствор хлорида калия и полученный карбонат кальция тщательно промывают водой). Соли кальция и летучих кислот отфильтровывают и отбрасывают, а фильтрат перегоняют из колбы, снабженной дефлегматором и нагреваемой на асбестовой сетке или масляной бане. Отгоняют $\frac{2}{3}$ объема жидкости в приемник, охлаждаемый льдом. Эфирные масла удаляют повторным извлечением из разбавленной водой жидкости небольшими порциями петролейного эфира, не содержащего бензола.

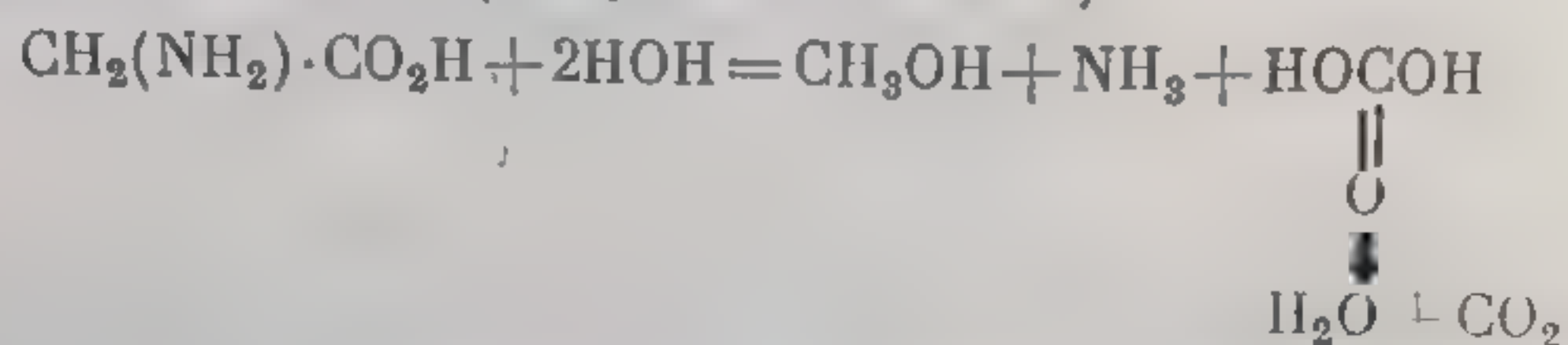
В колбе Вюрца определяют температуру, при которой кипит жидкость. При метиловом спирте эта температура равна 66—67°. Если до 78—80° в приемник не переходит ни капли жидкости, то в объекте исследования не может быть сколько-нибудь значительных количеств метилового спирта. Для подтверждения проделывают качественные реакции.

Количественное определение производят по удельному весу дистиллята. Затем в соответствующих таблицах по удельному весу находят про-

центное содержание метилового спирта. При определении малых количеств спирта в смесях с этиловым спиртом возможно осторожное (при охлаждении) окисление метилового спирта, содержащегося в дистилляте, в формальдегид и дальнейшее определение последнего колориметрически после взаимодействия его с фуксиносернистой кислотой.

Необходимо отметить, что при нахождении только следов метилового спирта в спиртных напитках, настойках, роме, ликерах и т. п. надо быть особенно осторожным в заключениях об его обнаружении, так как метилированные производные (эфир метилового спирта) очень распространены в природе, главным образом в пектине (мякоти плодов, дающей желе). В процессе получения плодовых вин брожением часть метилового спирта отщепляется и переходит в напиток.

Имеются указания, что некоторые виды дрожжей образуют метиловый спирт из аминокислот при спиртовом брожении аналогично образованию высших спиртов (сивушного масла):



Все это нужно принимать во внимание при составлении заключения, чтобы не ввести судебносудебные органы в заблуждение, вызвав подозрение в умышленной подмеси метилового спирта. Количественное определение здесь является особенно полезным.

Развитие в последние годы в СССР производства технического этилового спирта брожением «глюкозы», получаемой гидролизом геоксанов древесины при помощи серной кислоты, а также брожением сульфитных щелоков — отходов производства целлюлозы — требует бдительности санитарного надзора и широкой санитарно-просветительной работы ввиду возможности загрязнения этилового спирта метиловым.

II. При специальных запросах или каких-либо наводящих указаниях в материалах дела, а также при положительных результатах качественных реакций на наличие метилового спирта производят количественное определение метилового спирта и во внутренних органах трупов.

Для этого новую порцию биоматериала (мозг, легкие, почки, мочевой пузырь с мочой, печень, селезенка) в количестве 200—300 г измельчают, подкисляют виннокислотой и подвергают перегонке с водяным паром. Дистиллят собирают в количестве 250—300 мл. Полноту отгонки метилового спирта устанавливают качественной реакцией. Для освобождения от летучих кислот дистиллят подщелачивают 10% раствором бикарбоната натрия и подвергают еще двум перегонкам из колбы, снабженной дефлегматором. При этом отгоняют в первый раз 100 мл¹, во второй — 14 мл жидкости. Последний дистиллят служит для количественного определения метилового спирта колориметрическим путем.

До производства основного исследования сначала устанавливают примерное содержание метилового спирта в полученном дистилляте, для чего с 0,05—0,5 мл его проводят качественную реакцию на метиловый спирт следующим образом. В градуированную колориметрическую пробирку с плоским дном вносят микропипеткой 0,05—1 мл (в зависимости от предполагаемого содержания метанола) исследуемого дистиллята. При щелочной реакции дистиллят нейтрализуют (при охлаждении) добавле-

¹ При больших количествах метилового спирта, на что указывают качественные реакции, можно ограничиться одной дефлегмацией и количественное определение производить из дистиллята, содержащего 100 мл жидкости.

нием по каплям 10% серной кислотой. Далее добавляют последовательно 1 мл 25% серной кислоты и 1 мл 2% раствора перманганата калия. Смесь растворов взбалтывают, закрывают пробкой и оставляют стоять в течение 10 минут, после чего жидкость обесцвечивают добавлением к ней по каплям 15% раствора сульфита натрия. В бесцветный раствор вносят 1 мл фуксинсернистой кислоты. Пробирку закрывают пробкой и взбалтывают.

Одновременно и в одинаковых условиях готовят шкалу стандартов из следующих количеств химически чистого метилового спирта: 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 и 0,6 мг. Количество жидкости в исследуемой пробе и в стандартах уравнивают водой и снова перемешивают. Затем проводят описанную выше реакцию.

Колориметрирование производят по истечении 30 минут, 1 часа и 4 часов от момента начала реакции (проверка), так как именно через этот промежуток времени наблюдается максимальная окраска раствора, которая некоторое время держится на одном уровне, а затем начинает медленно ослабевать. Колориметрирование может быть произведено также при помощи колориметра или фотоколориметра. Летучие продукты гниения не мешают специфичности реакции, но снижают ее чувствительность. Так, если для растворов метилового спирта в воде чувствительность метода составляет 0,05 мг метилового спирта в исследуемой пробе, то для дистиллятов из незагнивших внутренних органов она равна 0,15—0,2 мг, а для дистиллятов из загнивших органов—еще ниже—0,25—0,3 мг метилового спирта в пробе.

Этиловый спирт в небольших количествах (до 1000 мг в исследуемой пробе) не мешает реакции. При наличии же в ней свыше 1000 мг этилового спирта фиолетовая окраска, получаемая после добавления раствора фуксинсернистой кислоты, обесцвечивается по истечении 1—2 часов.

На результатах количественного определения метилового спирта в биоматериале по описанному способу может сказаться методика приготовления раствора фуксинсернистой кислоты (С. Б. Новиков). Проверенным для этих целей реактивом является следующий.

0,2 г химически чистого основного фуксина растворяют в 120 мл горячей воды. После охлаждения раствора добавляют 6 г безводного сульфата натрия, растворенного в 20 мл воды, и 4 мл соляной кислоты удельного веса 1,19, доводят водой до 200 мл, фильтруют и переливают в темную склянку с притертой пробкой. Реактив должен быть бесцветным или слегка желтоватым.

Наилучшие условия для колориметрирования создаются при количествах метилового спирта в пределах 0,1—0,7 мг. Поэтому качественная проба покажет, нужно ли для основного определения разбавить жидкость дистиллированной водой или возможно производство определения без всякого разбавления и необходимо ли взять для исследования 0,5 мл дистиллята, 1,2 мл его или, наконец, весь дистиллят целиком.

III. На этом же принципе основано количественное определение метилового спирта в воздухе производственных предприятий. Для изолирования метилового спирта из воздуха его просасывают через 2 газовых поглотителя, содержащих по 10 мл дистиллированной воды, со скоростью просасывания воздуха 25 л/час. Содержимое поглотителей затем исследуют по отдельности, для чего жидкость в пробирках окисляют 2% раствором перманганата калия в присутствии 25% серной кислоты. Параллельно окисляют метиловый спирт (в соответствующих разведениях) в пробирках стандартной шкалы. По возможности одновременно к содержимому всех пробирок (исследуемой и стандартных) прибавляют до обесцвечивания насыщенный раствор сульфита натрия и фуксинсернистую кислоту. Через 20—40 минут производят колориметрирование. Метод является специфичным в присутствии спиртов, альдегидов, кетонов и кислот, не образующих формальдегида в данных условиях.

Токсикологическое значение метилового спирта. Отравления метиловым спиртом в нашей стране уменьшаются

с каждым годом, но полностью случайные отравления им еще не изменились и до настоящего времени. Метиловый спирт имеет широкое применение в промышленности в качестве растворителя лаков, в частности нитролаков, и красок, в виде сырья для изготовления фармацевтических препаратов, химических веществ, органических красителей. Большие количества метилового спирта используются для производства формальдегида, необходимого для изготовления пластмасс в промышленности, в сельском хозяйстве, в медицине. Метиловый спирт обладает антидетонационными свойствами, применяется также в антифризах для охлаждения радиаторов двигателей.

Метиловый спирт ядовит. Ядовитые свойства его выявились, однако, лишь в начале XX века. До этого времени многие авторы считали его мало ядовитым, по сравнению, например, с этиловым спиртом. Ричардсон (Richardson) в 1869 г. вывел даже закон о возрастании токсичности алкогелей в связи с увеличением молекулярных весов их от метилового к амиловому. Неправильное представление о токсических свойствах метилового спирта привело к тому, что в странах западной Европы, в Канаде, в США он начал заменять в ряде случаев более дорогой этиловый спирт для приготовления настоек, ликеров, одеколона, некоторых лекарств — настойки йода, гофманских капель и других. Особенное применение для этих целей получил метиловый спирт со времени очистки его от примесей, придававших ему неприятный вкус и запах.

С 1911 г. в литературе время от времени описываются отравления метиловым спиртом. Некоторые из них носят массовый характер. Описанные отравления были связаны главным образом с приемами внутрь денатурированного метиловым спиртом винного спирта, а также одеколона, политуры, гофманских капель, рижского и майского бальзамов, камфарного спирта и др., приготовленных, вопреки закону, частными аптеками на метиловом спирте вместо этилового. Значительное увеличение отравления метиловым спиртом было в период войн 1914—1918 и 1941—1945 гг. В зарубежной литературе описан ряд профессиональных отравлений метиловым спиртом.

Метиловый спирт рассматривается как сильный, преимущественно нервный и сосудистый, яд с резко выраженным кумулятивным действием. Латентный период действия его продолжается 3—4 дня, но иногда отравление проявляется бурно: отравленный падает и теряет сознание. Смерть в этих случаях иногда наступает через 30 минут. В отличие от этилового метиловый спирт может не давать состояния опьянения.

Типичными для отравления метиловым спиртом являются поражения зрительного нерва и сетчатки глаза (псевриты зрительного нерва). В 50% случаев (М. П. Николаев) наступает частичная или полная потеря зрения, а также поражения блуждающего, слухового, а иногда и тройничного и обонятельного нервов.

Токсические и смертельные дозы метилового спирта варьируют в самых широких пределах. Большинство авторов указывают как смертельную дозу 30—50—100 г (Н. В. Попов, М. П. Николаев, Э. Штаркенштейн, С. В. Аничков и М. А. Беленький). Есть указания на тяжелые отравления метиловым спиртом в количестве и 7 г, и 250 г.

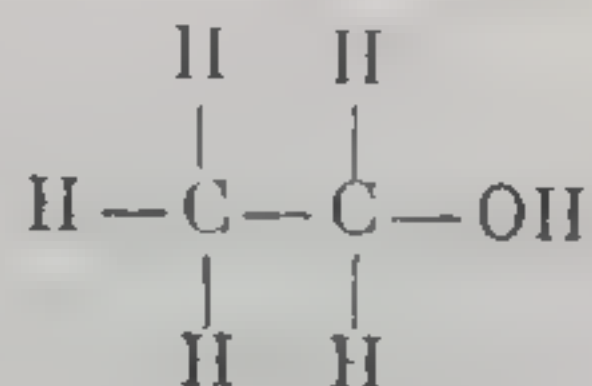
Из организма метиловый спирт выводится с мочой и выдыхаемым воздухом дольше, чем этиловый. Причина этого лежит в более медленном окислении его. Ряду авторов удавалось обнаруживать CH_3OH в крови еще на 3—4-й день после смерти.

Патологоанатомическая картина при отравлении метиловым спиртом мало характерна. Отмечается обильное кровенаполнение внутренних органов, кровоизлияния под эпикардом на задней поверхности сердца.

В зятанувшихся случаях наблюдаются дегенеративные и атрофические изменения волокон зрительного нерва, кровоизлияния в варолиевом и про-
долговатом мозгу, жировое перерождение печени. Во внутренних орга-
нах трупов лиц, погибших от отравления метиловым спиртом, определен-
ные количества его (что зависит, конечно, от количества введенного в ор-
ганизм вещества, количества выведенного при жизни яда, температуры,
при которой сохраняется экспертный материал, и ряда других обстоя-
тельств) могут сохраняться до 10 месяцев и быть доказаны судебнохими-
ческими исследованиями (С. Б. Новиков).

Обнаружение и определение метилового спирта
в воздухе производственных предприятий. Это определение
основано на отборе пробы воздуха в дистиллированную воду, окислении его с помощью
перманганата калия в кислой среде до формальдегида и определении послед-
него с фуксинсернистым реактивом. Предельно допустимой концентрацией мети-
лового спирта в воздухе является 0,05 г/л (М. С. Быховская, С. И. Гинзбург и
О. Д. Хализова).

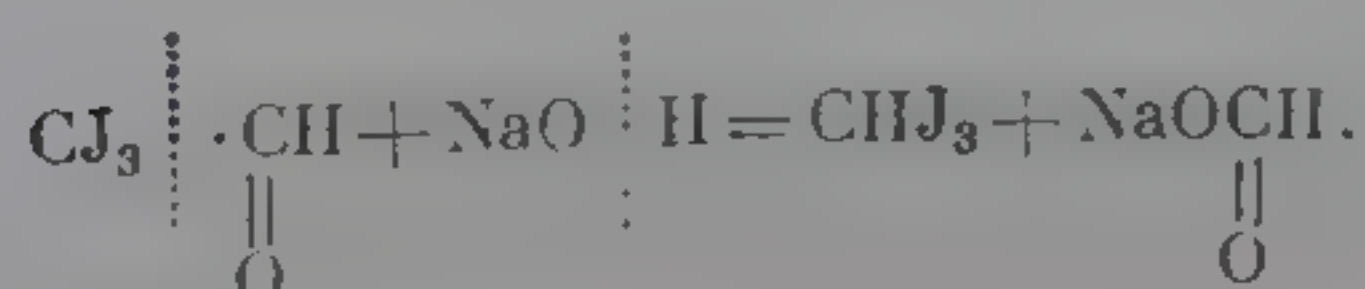
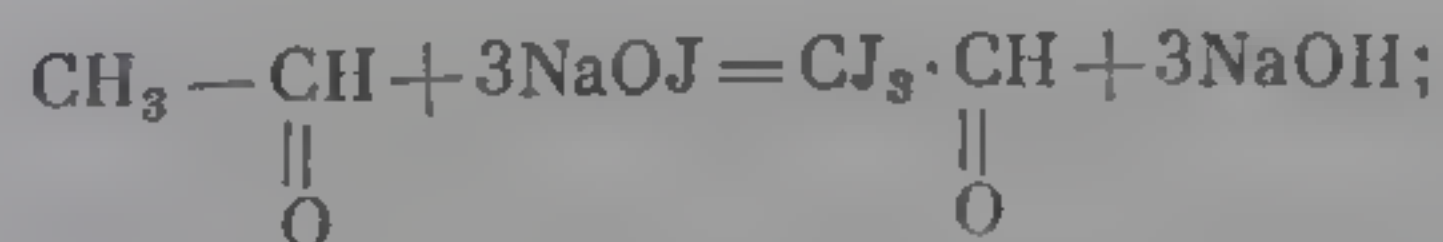
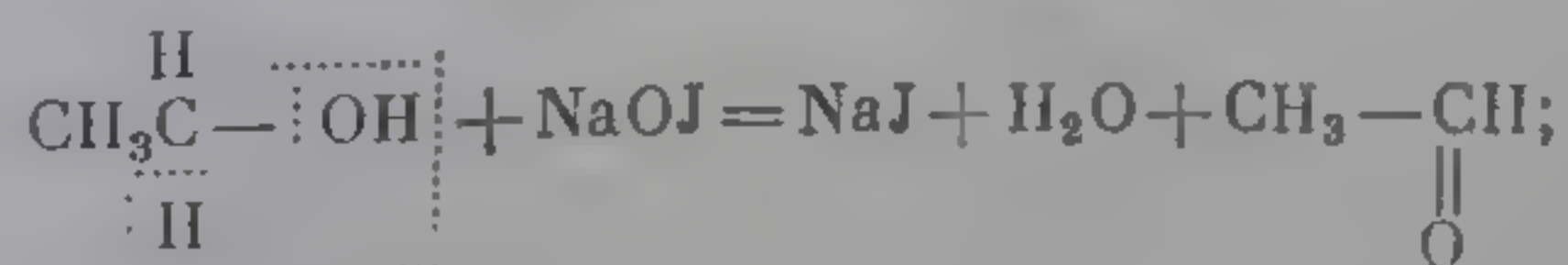
2. Этиловый алкоголь (этанол, винный спирт) (Alcohol aethylicus)



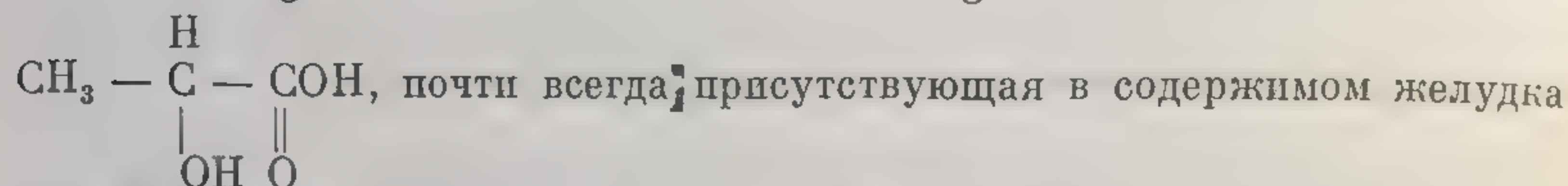
Чистый винный спирт — подвижная, бесцветная, летучая жидкость с характер-
ным спиртовым запахом и жгучим вкусом. Смешивается во всех отношениях с водой,
эфиром. Удельный вес 0,813—0,816. Температура кипения 77—78,5°. Горит синеват-
ым пламенем.

Из биоматериала (внутренние органы трупов) этиловый спирт изо-
лируется перегонкой с водяным паром—отгоняется в первые порции
дистиллята. Для дальнейшего качественного обнаружения и количествен-
ного определения при положительных результатах качественных реакций,
при специальных указаниях об исследовании на этиловый спирт или на-
водящих указаниях в материалах дела целесообразно дистиллят подвер-
гать повторным перегонкам с дефлегматором. Несколько миллилитров
дистиллята, полученного после 2—3-кратной дефлегмации, подвергают
затем уже качественному и количественному анализу.

Качественное обнаружение этилового спирта.
1. К 1 мл дистиллята прибавляют 10% раствор едкого натра и раствор йода
в йодиде калия до сохраняющегося слабо желтого окрашивания. Жид-
кость слабо нагревают в водяной бане не выше 50°. При наличии спирта
ощущается запах йодоформа, появляется муть, а затем и осадок йодо-
форма. При рассматривании осадка под микроскопом наблюдаются ха-
рактерные шестигульные таблички и звездочки:

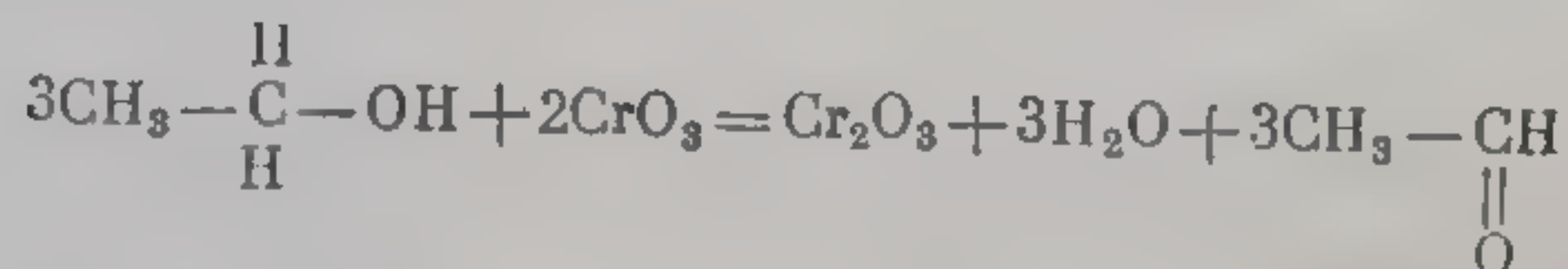
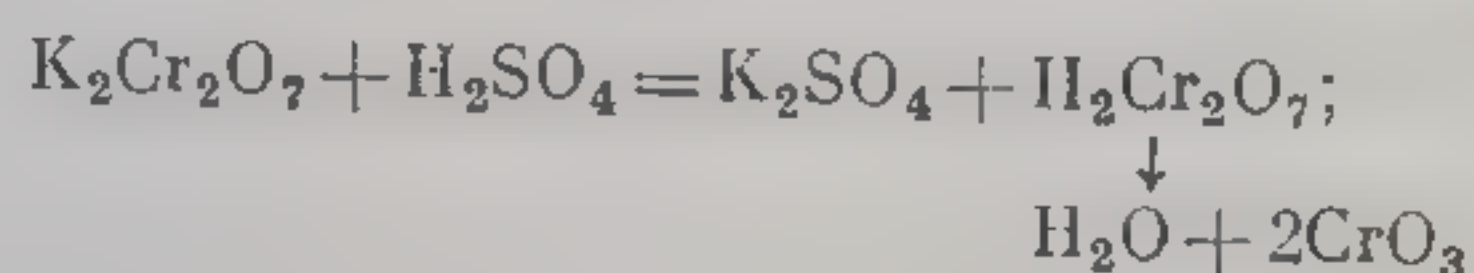


Реакция образования йодоформа является чувствительной (чувствительность 0,043 γ в 1 мл), но не специфичной для винного спирта. Свойством давать при этих же условиях йодоформ обладает, кроме спирта, ряд органических веществ, имеющих или способных дать группировку атомов $\text{CH}_3\text{C} -$, например ацетон $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3$, молочная кислота



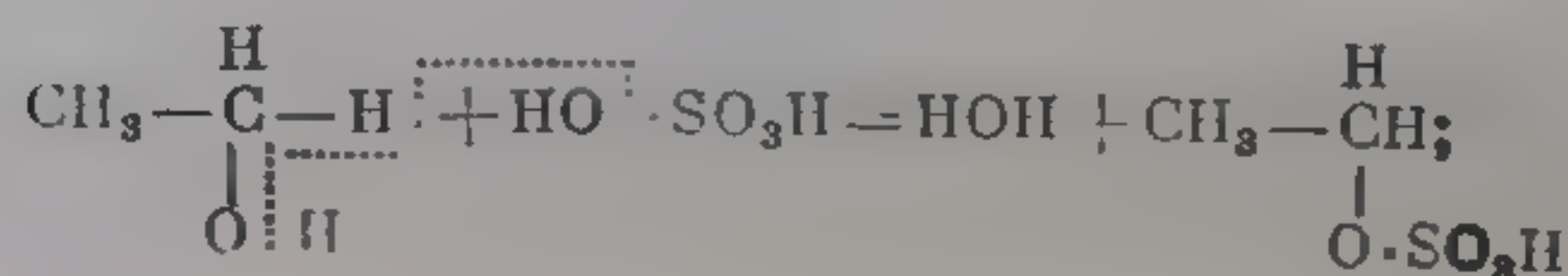
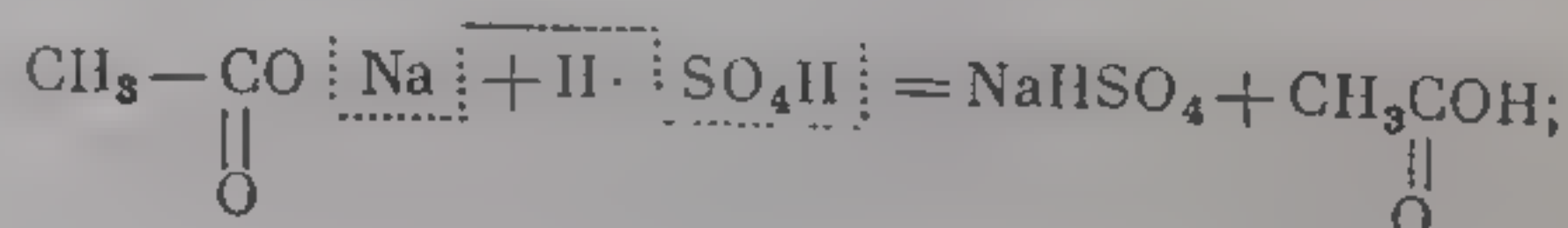
или внутренних органов трупа, и др. Этим определяется значение йодоформной реакции — она имеет только отрицательное значение, т. е. может указывать на ненахождение этилового спирта. При положительном результате йодоформной пробы необходимо наличие этилового спирта подтвердить другими реакциями.

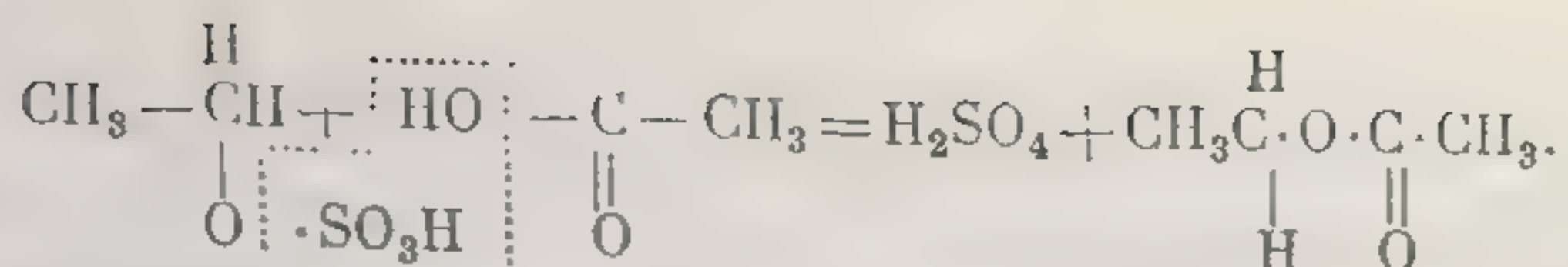
2. К 1 мл дистиллята прибавляют около 0,5 л 10% серной кислоты до сильно кислой реакции и 5% раствор бихромата калия до оранжево-красного оттенка жидкости. После некоторого стояния без нагревания ощущается специфический запах уксусного альдегида. Этот запах сравнивают с запахом, полученным в параллельном опыте, где вместо 1 мл дистиллята берут винный спирт, разведенный в отношении 1 : 50 или даже 1 : 10:



Чувствительность реакции (по определениям С. Б. Новикова) — 3 мг в пробе емкостью 1 мл.

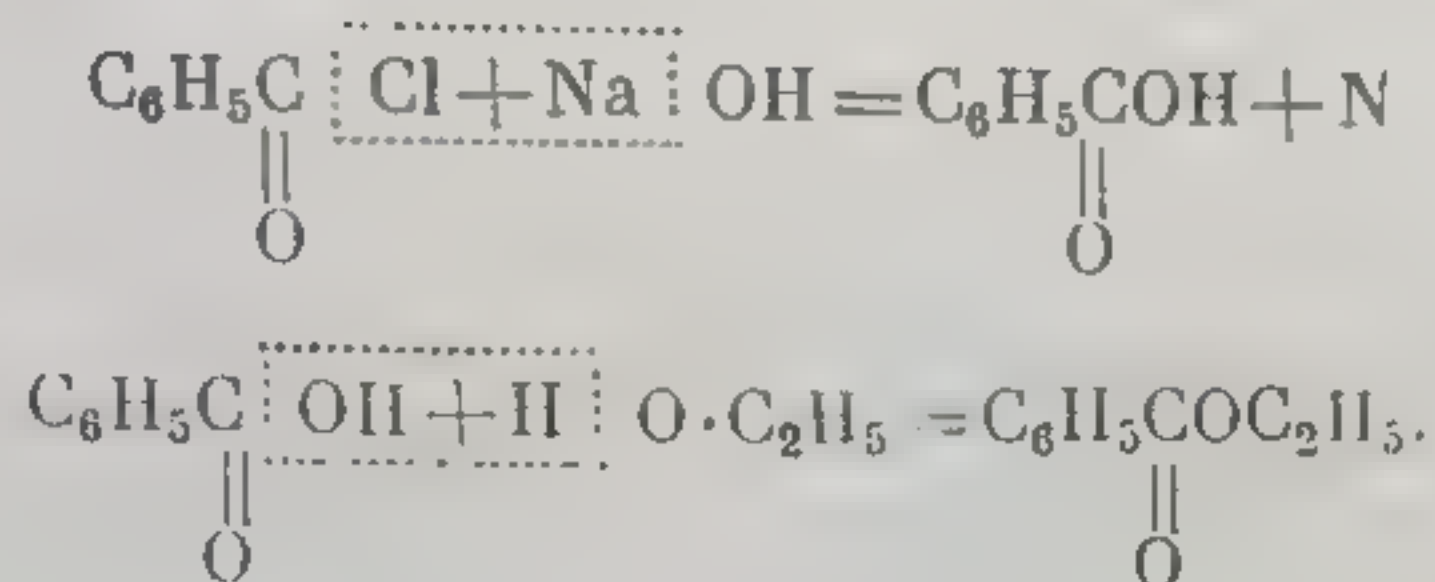
3. В 2 мл дистиллята растворяют 0,06—0,10 г (до насыщения дистиллята) высушенного ацетата натрия и к раствору осторожно, каплями, приливают 4 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают — ощущается характерный освежающий запах уксусноэтилового эфира. Иногда вместо запаха уксусноэтилового эфира ощущается запах уксусной кислоты (при избытке добавленного в дистиллят ацетата натрия) или неприятный запах самого дистиллята (при объектах, подвергнувшихся гнилостному распаду). В таких случаях полезно содержимое пробирки вылить в 5—10-кратный объем воды и попытаться теперь определить запах. Если и в этом случае запах уксусноэтилового эфира будет маскироваться запахом посторонних веществ, следует добавить несколько капель разведенного раствора перманганата калия с целью возможного уничтожения этих посторонних запахов:





Чувствительность реакции (по определениям С. Б. Новикова) — 15—20 мг в 1 мл дистиллята.

4. 1 мл дистиллята смешивают с одной небольшой каплей бензоилхлорида $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{Cl}$ и по каплям при тщательном взбалтывании добавляют 40% раствор едкого натра до уничтожения удушливого запаха бензоилхлорида. При этом ощущается специфический запах бензойноэтилового эфира:



Запах, напоминающий запах бензойноэтилового эфира, может дать метиловый спирт, а потому эта реакция доказательна только в отсутствии метилового спирта.

Чувствительность реакции (по определениям С. Б. Новикова) — 2—3 мг в 1 мл раствора.

Заключение о качественном обнаружении этилового спирта в дистилляте может быть дано только при положительных результатах 2—3 реакций, не считая реакции образования йодоформа.

Количественное определение этилового спирта. Вследствие быстрого вывода этилового спирта из организма, а также окисления его в организме обычно химическим анализом находят лишь незначительную часть введенного количества спирта.

При необходимости количественного определения этилового спирта в различных жидкостях (одеколон, водка, настойки) поступают так же, как это описано в отношении метилового спирта, а именно: а) определяют температуру кипения, б) подвергают объект исследования перегонке и в дистилляте по удельному весу, пользуясь соответствующими таблицами, определяют количество спирта. Для предварительного удаления летучих кислот, эфирных масел и пр. поступают как описано при метиловом спирте.

При положительных результатах качественных реакций, специальных предложениях произвести исследование на наличие винного спирта или каких-либо наводящих указаний на это в материалах дела производят количественное определение его и во внутренних органах трупа. Для этого новую порцию (200—300 г) тщательно измельченного объекта исследования (мозг, легкие, почки, мочевого пузыря с мочой, печень, селезенка, но не желудок с содержимым) подвергают перегонке с водяным паром после предварительного подкисления виннокаменной кислотой. Дистиллят в количестве 300 мл подщелачивают едким натром и вновь перегоняют, собирая при этом в мерную колбу 200 первых миллилитров дистиллята: 20 мл дистиллята отбирают пипеткой для количественного определения, а 180 мл исследуют качественными реакциями после повторных перегонки с дефлегматором до 50 мл, а затем после добавления 40 г карбоната калия до 8 мл.

а) 2 мл последнего дистиллята в мерной трубке насыщают поташом в узкой градуированной (на 0,1 мл) стеклянной трубке. По расслаивании жидкости туда же вносят несколько кристаллов фенолфталеина. При

наличии этилового спирта верхний слой принимает красно-фиолетовую окраску.

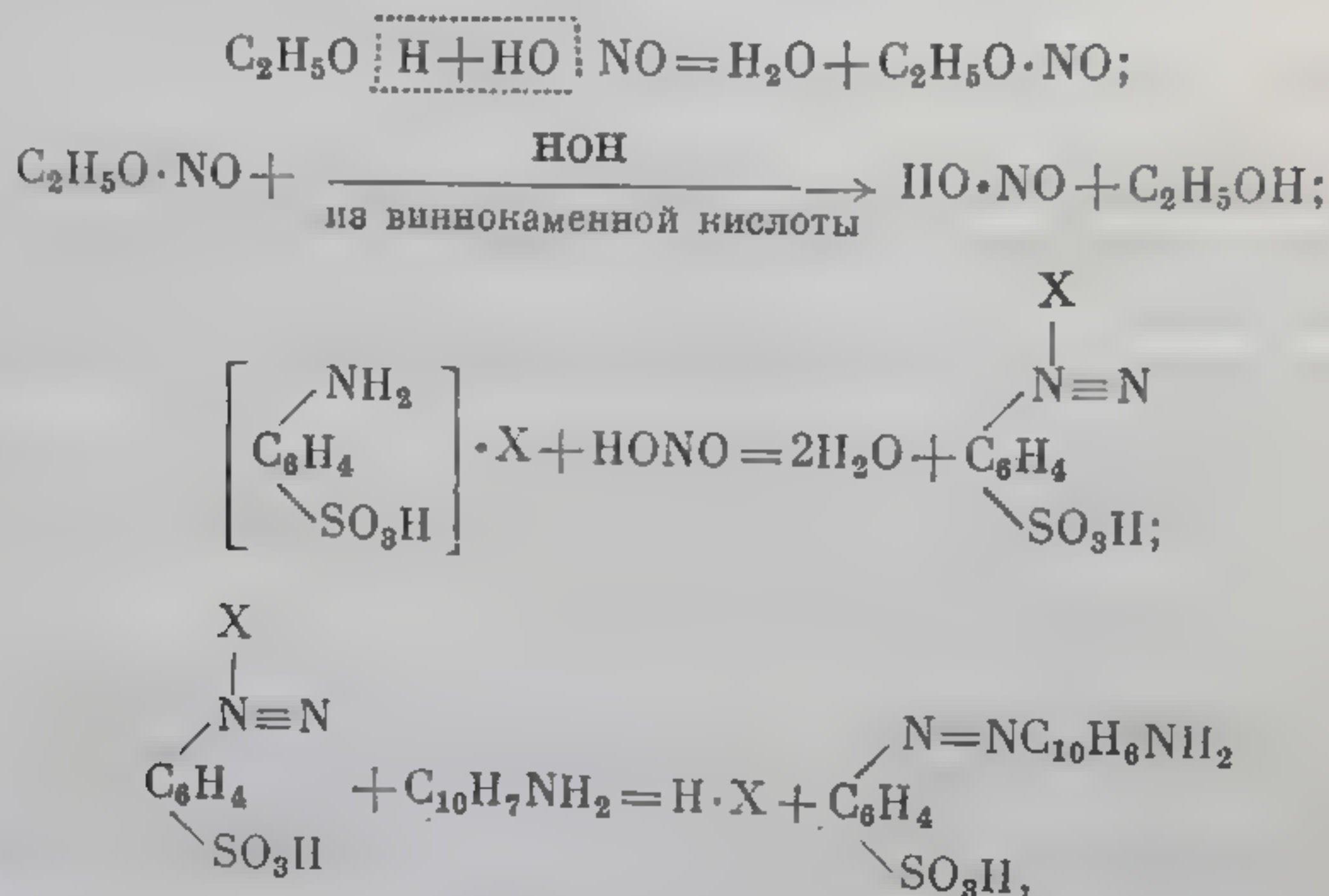
б) 2 мл этого дистиллята исследуют реакцией образования уксусно-этилового эфира (стр. 102).

в) 1—2 мл дистиллята исследуют реакцией образования бензойноэтилового эфира (стр. 103).

0,5 мл дистиллята смешивают с равным объемом 25% серной кислоты и 1 мл 2% раствора перманганата калия, а через 15 минут исследуют реакцией с фуксинсернистой кислотой — реакция на наличие формальдегида, являющегося продуктом окисления метилового спирта (стр. 96).

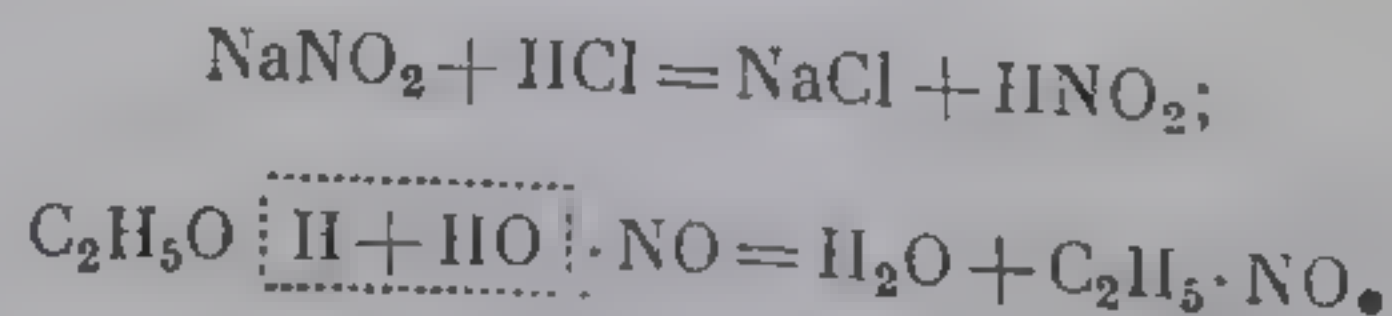
20 мл первого дистиллята исследуют количественно, предварительно разбавив его до 60 мл водой.

В СССР наибольшее распространение получил так называемый «нитритный» метод количественного определения этилового спирта¹. В основе метода лежат следующие реакции:



где X — остаток винной кислоты.

Для определения заготавливают три делительные воронки емкостью по 100 мл. В одну из них наливают 5 мл очищенного четыреххлористого углерода², в другую — 20 мл 0,1 н. раствора едкого натра, в третью — 10 мл из раствора 10 г сульфаниловой кислоты и 100 г виннокаменной кислоты в 500 мл дистиллированной воды. В первую делительную воронку последовательно вносят 10 мл разведенного двойным объемом воды исследуемого дистиллята, 1 мл 5 н. соляной кислоты и 2 мл 25% раствора нитрита натрия:

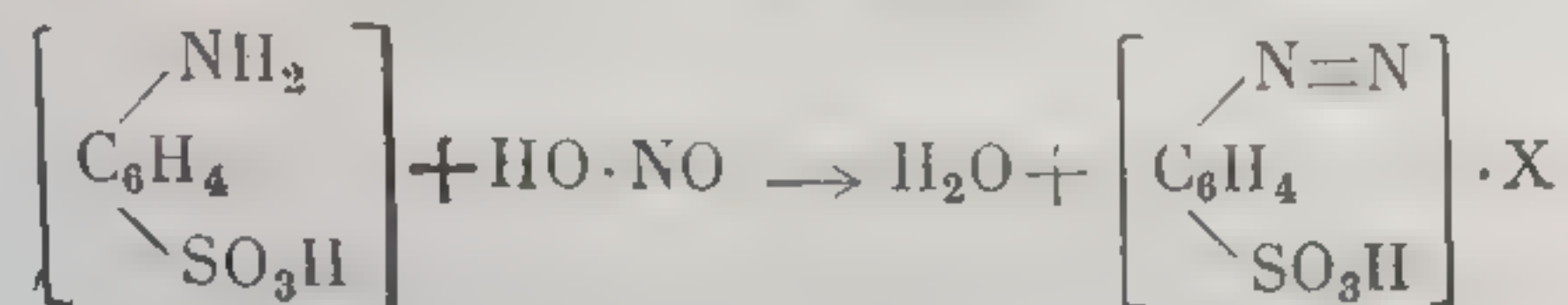


Воронку быстро закрывают и в течение 3 минут извлекают образовавшийся этилнитрит четыреххлористым углеродом. После разделения слоев нижний слой осторожно сливают во вторую воронку.

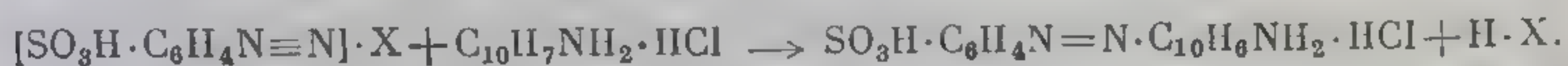
¹ В настоящее время начинает применяться и так называемый «метод высаливания».

² Четыреххлористый углерод для количественного определения не должен давать реакции образования азокрасителя при контрольном опыте. Для очистки (если имеется такая необходимость) его нагревают в колбе с обратным холодильником с 3% раствором перманганата калия в присутствии 5% раствора едкого натра в течение 2 часов. Затем четыреххлористый углерод отделяют, промывают водой и отгоняют.

Для освобождения от избытка окислов азота жидкость во второй воронке в течение 2 минут встряхивают с раствором едкого натра и переносят его в третью воронку. Водный остаток во второй воронке еще раз встряхивают со свежей порцией четыреххлористого углерода и слой его сливают в ту же третью воронку. В третьей воронке раствор этилнитрита в четыреххлористом углероде в течение 3 минут встряхивают с 10 мл водного раствора виннокаменной и сульфаниловой кислот:



В результате взаимодействия этилнитрита с кислотами происходит освобождение азотистой кислоты, которая вступает во взаимодействие с сульфаниловой кислотой и дает соль диазония, растворимую в воде. Слой четыреххлористого углерода отделяют, а к водному раствору прибавляют 10 мл хлоргидрата альфа-нафтиламина (1,6 г альфа-нафтиламина с 3 мл соляной кислоты и 500 мл дистиллированной воды) и встряхивают с ним содержимое воронки 3 минуты:



Образуется азокраситель, который затем растворяют в 25 мл 5% раствора едкого натра, сливают в мерную колбу емкостью 250 мл и доливают дистиллированной водой до метки. Из полученного раствора делают разбавления в 2, 3, 4, 6 и 8 раз. Части растворов переносят в колориметрические пробирки и сравнивают окраску растворов в них с окраской растворов стандартной шкалы.

Для приготовления стандартной шкалы берут 2,5 мл 20% раствора винного спирта, разбавляют его водой до 10 мл и по описанной выше методике получают азокраситель. Разведение исследуемого и стандартного растворов производят на 0,5 л, 0,75 л, 1 л, 1,5 л и 2 л.

Расчет содержания спирта производят по формуле:

$$x = \frac{a \cdot b \cdot 60 \cdot 1000}{n},$$

где x — содержание этилового спирта в промилле, a — количество граммов спирта в 1 мл соответствующего разбавления, которому по окраске соответствует испытуемый раствор, b — количество граммов спирта во всем объеме раствора, 60 — коэффициент пересчета: $\left[60 = \frac{60 \cdot 200}{10 \cdot 20} \right]$, n — навеска биологического материала в граммах, 1000 — коэффициент для выражения количества спирта в промилле.

Пример расчета. Исследуемая проба при разведении до 1,5 л дала окраску, сходную со стандартным раствором, в 1 мл которого содержится 0,0000025 г этилового спирта, а при разведении до 1 л — сходную со стандартным раствором, в 1 мл которого содержится 0,000005 г этилового спирта.

Содержание спирта в пробе:

$$x_1 = \frac{0,0000025 \cdot 1500 \cdot 60 \cdot 1000}{250} = 0,9 \text{ ‰}.$$

Содержание спирта в пробе:

$$x_2 = \frac{0,000005 \cdot 1000 \cdot 60 \cdot 1000}{250} = 1,2 \text{ ‰}$$

$$0,9 + 1,2 = 2,1 \text{ ‰}; 2,1 : 2 = 1,05 \text{ ‰}$$

Все операции, связанные с количественным определением этилового спирта этилнитритным методом, должны проводиться очень быстро в герметически закупоренных делительных воронках. Количественному определению этилового спирта не мешают многие летучие, имеющие токсикологическое значение, вещества — формальдегид, уксусный ангидрид, хлороформ, хлоралгидрат, дихлорэтан, фенолы, бензол, анилин, серный эфир, ацетон, скипидар. Другие летучие спирты (метиловый, пропиловый, бутиловые и амиловые) ведут себя так же, как и этиловый спирт (дают эфиры азотистой кислоты). Следовательно, по нитритному методу определяется суммарное содержание спиртов в исследуемом материале.

Нитритный способ количественного определения спирта применяется при свежем или лишь слегка загнившем трупном материале.

Для количественного определения винного спирта у живых лиц с целью определения степени их опьянения применяется способ Видмарка.

Принцип микрометода количественного определения алкоголя в крови состоит в том, что спирт из взятой навески крови отгоняют путем суховоздушной дистилляции и поглощают строго определенным количеством смеси бихромата калия и концентрированной серной кислотой. Поглощенный спирт вступает в реакцию с бихроматом калия, причем спирт окисляется, а бихромат калия восстанавливается. Исходя из количества бихромата калия, взятого до анализа и оставшегося неизменным, вычисляют количество его, пошедшее на окисление спирта, поглощенного из крови. Помножив это количество на соответствующий коэффициент, получают количество спирта, находящегося в исследуемом образце.

Отвешивание крови для исследования производят в специальном капилляре емкостью около 0,2 мл. Капилляр наполняют при помощи специальной микропипетки сывороткой крови (в случае же ее отсутствия — самой кровью) и затем взвешивают на торзионных весах. В случае их отсутствия пользуются аналитическими весами, причем капилляр помещают на весы в подвешенном состоянии. После этого кровь выдувают из капилляра при помощи резиновой трубочки соответствующего диаметра в чашечку колбы, в которой идет суховоздушная отгонка спирта. Капилляр, освобожденный от крови, вновь взвешивают. Разница между первым взвешиванием капилляра (с кровью) и вторым (без крови) будет являться навеской крови, на которую и производят перерасчет найденного алкоголя.

Суховоздушную отгонку спирта из взятой навески крови производят в специальной конической колбе емкостью 50—100 мл, закрывающейся притертой стеклянной пробкой, к нижней части которой прикреплена при помощи стеклянной палочки чашечка для навески испытуемого вещества. На пробке с боков и на горле снаружи имеются расположенные на противоположных сторонах 2 крючка, причем свободные концы их на пробке обращены вверх, а на колбочке — вниз. Крючки предназначены для надевания на них резиновых колец или специальных пружинок, при помощи которых пробка удерживается в горле колбы, благодаря чему предупреждается нарушение ее герметичности. Перед тем, как помещать взятую навеску крови в предназначенную для нее чашечку, в колбу вносят при помощи шприца или пипетки 1 мл раствора бихромата калия в концентрированной серной кислоте (2,5 г бихромата калия на 1000 мл концентрированной серной кислоты).

Для взаимного контроля проводимого опыта берут не одну навеску крови из испытуемого образца, а две или три, и каждую из них помещают в отдельные колбы.

Количество бихромата калия в смеси, предназначенной для поглощения спирта из крови, определяют путем постановки слепых опытов, для чего в две такие же колбы, в каких производят суховоздушную перегонку спирта, вносят по 1 мл этой смеси. После этого колбы закрывают пробками и поступают так же, как и при количественном определении спирта в крови.

Для проверки правильности проводимых определений спирта в крови ставят два или три параллельных контрольных опыта с определенным количеством 2% винного спирта, при этом берут его для каждого опыта 0,1—0,2 г. Дальше со взятыми навесками спирта поступают так же, как и с навесками крови.

Количественное определение спирта в крови. Берут 6—8 описанных выше колб для суховоздушной перегонки и вносят в каждую из них по 1 мл раствора бихромата калия в концентрированной серной кислоте. Отмеривание смеси производят или специальным стеклянным шприцем, или же пипеткой. После этого в 2—3 колбы помещают взятые указанным способом навески исследуемого образца крови; в 2—3 колбы помещают навески 2% раствора спирта, взятые так же, как и кровь; чашечки же остальных 2 колб (слепые опыты) оставляют пустыми. После этого колбы закрывают пробками, которые прикрепляют при помощи резиновых колец или пружинок к горлам колб и помещают на 2 часа в термостат, нагретый до 56—57°.

По истечении 2 часов все колбы вынимают из термостата, помещают в темный ящик, где медленно их охлаждают при комнатной температуре. После этого в каждую колбу вносят пипеткой по 25 мл дистиллированной воды и по 1 мл 5% раствора йодида калия, который вступает в реакцию с невосстановившимся остаточным количеством бихромата калия. В результате этого выделяется свободный йод, который оттитровывают из микробюретки 0,01 н. раствором тиосульфата натрия. К титрованию приступают через 1—2 минуты после прибавления раствора йодида калия. Титрование первоначально ведут до светло-желтого цвета жидкости, затем прибавляют раствор крахмала и титрование продолжают до исчезновения появившегося от него синего окрашивания (до обесцвечивания раствора). Последующее посинение оттитрованной жидкости во внимание не принимается.

Расчеты количественного определения спирта. Количество обнаруженного в крови спирта, а также количество его в контрольных опытах выражают в промилле (количество миллиграммов на 1 г) и вычисляют по следующей формуле:

$$x = \frac{(a-b) \cdot 0,113 \cdot 100}{c} \text{ ‰}$$

где a — количество миллилитров 0,01 н. раствора тиосульфата натрия (среднее из двух поставленных проб), пошедшее для титрования слепых опытов и соответствующее такому же количеству 0,01 н. раствора бихромата калия, внесенного в каждую из колб, b — количество миллилитров 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее для титрования остаточного бихромата калия в пробах с кровью или же с навесками спирта, соответствующее такому же количеству 0,01 н. раствора бихромата калия, c — навеска крови (сыворотки) в миллиграммах; при контроле — навеска 2‰ раствора этилового спирта, 0,113 — количество миллиграммов спирта, соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора бихромата калия.

При умножении на 1000 получают количество этилового спирта, выраженное в промилле (‰). Расчеты для каждой навески крови и спирта (в контроле) производят отдельно, при выводах же берут среднее из поставленных опытов. Если вместо крови бралась ее сыворотка, то полученные результаты делят на 1,2. При одновременном определении этилового спирта в нескольких образцах крови слепые и контрольные пробы ставят общие для исследуемых образцов.

Токсикологическое и судебнохимическое значение этилового спирта. Широкое применение этилового спирта в качестве вкусового вещества, его доступность, наркотическое действие небольших его доз без видимых вредных последствий делают этиловый спирт особенно важным в токсикологическом отношении.

Этиловый спирт относится к наркотикам. При приемах внутрь он вызывает сначала возбуждение, а затем угнетение и паралич центральной нервной системы. При длительном воздействии спирта на организм он может привести к тяжелым функциональным расстройствам нервной

системы, пищеварительного аппарата, сердечно-сосудистой системы, печени и т. д.

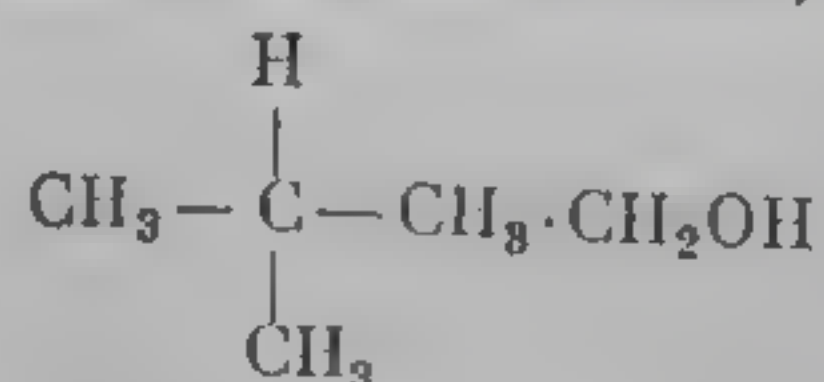
Картина острого отравления этиловым спиртом общеизвестна. Имеют место случаи патологического опьянения, когда после сравнительно небольших доз принятого спирта человек впадает в состояние опьянения и теряет способность распознавать окружающее, правильно реагировать на него, контролировать свои действия. Такие лица под влиянием алкоголя способны совершать тяжелые антисоциальные поступки, о которых они часто потом не помнят. Общеизвестно пристрастие к вину и спирту.

Вскрытие в большинстве случаев не дает характерных указаний на отравление винным спиртом. Важным диагностическим признаком при судебно-медицинском исследовании трупа является запах спирта от всех органов и тканей, особенно от мозга и легких.

Введенный в организм алкоголь током крови распределяется довольно равномерно по тканям и органам. Наибольшие количества спирта обычно содержатся в головном мозгу и тканях, богатых кровью. Однако после всасывания в кровь винный спирт довольно быстро окисляется в живом организме через ацетальдегид и уксусную кислоту до углекислоты и воды. В неизмененном виде воздухом, мочой и экскрементами выделяется всего 2—10% его. В силу этого судебно-химическое исследование внутренних органов трупов хотя и способно оказать помощь судебно-медицинскому эксперту и судебно-следственным органам в решении ряда вопросов, однако судебно-химическим исследованием в этих случаях обнаруживается и определяется лишь очень незначительная часть винного спирта, что необходимо иметь в виду.

Обнаружение и определение этилового спирта в воздухе производственных предприятий. Определенное количество воздуха протягивается через погложительные приборы, содержащие дистиллированную воду. Этиловый спирт затем подвергают окислению бихроматом калия с серной кислотой. Избыток бихромата калия определяют титриметрически. Предельно допустимая концентрация паров этилового спирта в воздухе 1 мг/л.

3. Амиловый (изоамиловый) алкоголь



Амиловый (изоамиловый) алкоголь имеет значение как главная составная часть сивушного масла — побочного продукта спиртового брожения. Кроме того, в состав сивушного масла входят другие высшие спирты — пропиловый и бутиловый.

Амиловый спирт брожения представляет собой желтоватую жидкость с раздражающим сивушным запахом. Температура кипения 90—135°.

Для изолирования изоамилового спирта из биоматериала применяют перегонку с водяным паром. Амиловый спирт дает с водой азеотропную смесь, которая кипит при 95,15° и содержит 49,6% воды. Для производства химических реакций применяют две порции дистиллята. При малых количествах амилового спирта он собирается в одной порции его. При содержании значительных количеств амилового спирта в дистилляте последний обладает характерным раздражающим запахом, а иногда содержит маслянистые капли.

Граница отгонки амилового спирта из 100 г биоматериала составляет 60 мг¹.

¹ Данные А. А. Васильевой.

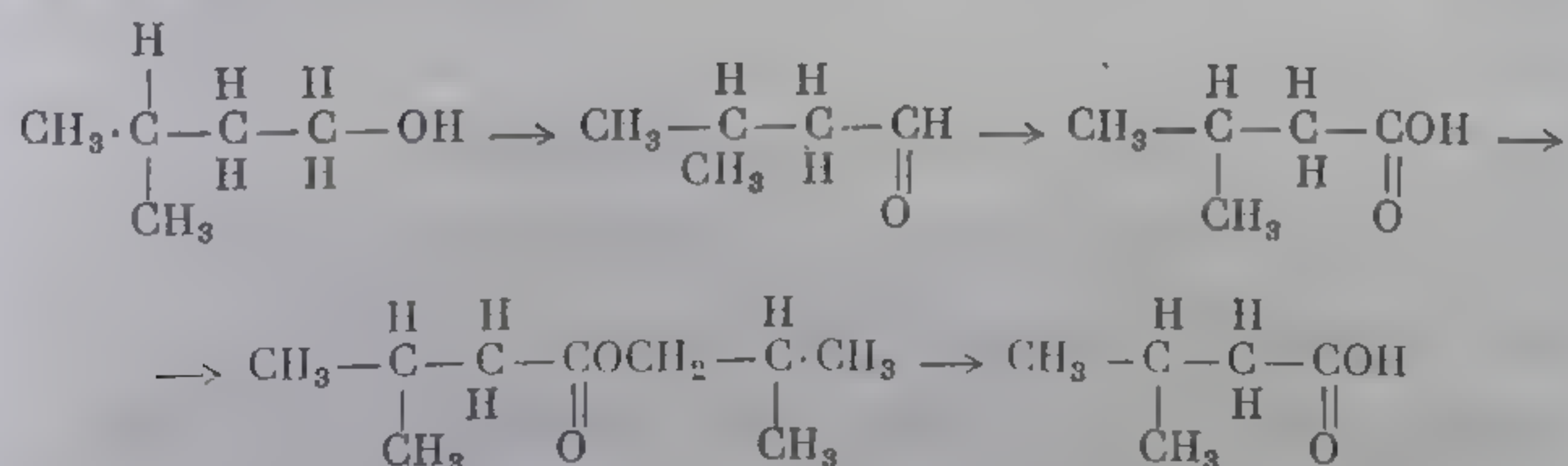
К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е а м и л о в о г о с п и р т а. В зависимости от объекта исследования прежде всего производят извлечение изоамилового спирта из дистиллята или исследуемой жидкости.

I. Если объект представляет собой спиртовой напиток, то 40—50 мл его разбавляют водой до 10—15% содержания в нем этилового спирта и извлекают 15 мл хлороформа. Хлороформную вытяжку промывают равным объемом воды и для освобождения от избытка последней фильтруют через небольшой сухой фильтр во взвешенную фарфоровую чашку. Провес дает представление о количестве амилового спирта в объекте исследования. Затем остаток в чашке растворяют в хлороформе, делят на 3 равные части и исследуют описанными ниже реакциями.

II. В случае биоматериала (внутренние органы трупа и другой биоматериал) дистиллят повторно извлекают эфиром или хлороформом и с вытяжкой поступают так же, как описано в п. I. Обращают внимание на характер и запах остатка в фарфоровой чашке по удалении растворителя.

1) Часть остатка переносят (при малых количествах с помощью эфира и последующего удаления его) в пробирку, туда же добавляют 20—25 капель 1% раствора салицилового альдегида и 3 мл концентрированной серной кислоты. По охлаждении содержимого пробирки ее помещают на 3 минуты в кипящую водяную баню — при нагревании, а при сравнительно больших количествах изоамилового спирта, при стоянии на холоду появляется розово-красное окрашивание (реакция А. С. Комаровского¹). Реакцией удастся обнаруживать 1,5 мг амилового спирта в остатке, полученном после изолирования изоамилового спирта перегонкой с водяным паром (А. А. Васильева).

2) Другую часть остатка смывают небольшим количеством воды в пробирку, прибавляют туда несколько капель разведенной серной кислоты и раствора перманганата калия (1 : 1000) до сохраняющейся розовой окраски. В течение 24 часов (раствор перманганата калия по мере обесцвечивания жидкости нужно добавлять) наблюдают запах изовалерьянового альдегида, затем приятный фруктовый запах изоамилового эфира изовалерьяновой кислоты и, наконец, неприятный запах изовалерьяновой кислоты:



Реакция окисления проходит значительно быстрее при следующем способе проведения ее. Исследуемую каплю смывают с помощью органического растворителя в пробирку и последний удаляют (без нагревания). Туда же вносят несколько капель концентрированного раствора перманганата калия, столько же капель концентрированной серной кислоты и в течение 1—2 минут пробирку нагревают в водяной бане — развивается едва уловимый приятный запах изовалерьянового альдегида, окисляющегося затем в изовалерьяновую кислоту с запахом гнилого сыра. Обнаруживается до 0,11 мг изоамилового спирта².

¹ И. М. К о р е н м а н. Органические вещества в воздухе промышленных предприятий, их свойства и анализ. ОНТИ, 1935, стр. 186.

² Способ проведения реакции и чувствительность изучены В. Ф. Симкиной, Д. В. Кисаевой и Л. Н. Сорокиной (Московский фармацевтический институт).

3) Последнюю каплю жидкости смешивают с 0,02—0,03 г высушенного ацетата натрия и равным объемом концентрированной серной кислоты — при нагревании ощущается характерный фруктовый запах сложного эфира уксусной кислоты и изоамилового спирта, который ощущим еще лучше, если продукт реакции вылить в значительный объем воды (20—25 мл).

Токсикологическое значение. Изоамиловые спирты (как амилловый спирт брожения, так и пентазол¹) широко применяются в народном хозяйстве в качестве растворителей лаков, в производстве амилацетата, амилнитрита, валерьяновой кислоты, бездымного пороха. Уксусноамиловые эфиры, обладающие приятным запахом и известные под названием «грушевая эссенция», применяются как прекрасные растворители лаков, а также в производстве амилацетата, амилнитрита, валерьяновой кислоты, бездымного пороха. Применяются они и в приготовлении композиций из душистых веществ.

Имели место отравления искусственными плодовыми эссенциями, содержащими сложные эфиры амиловых спиртов.

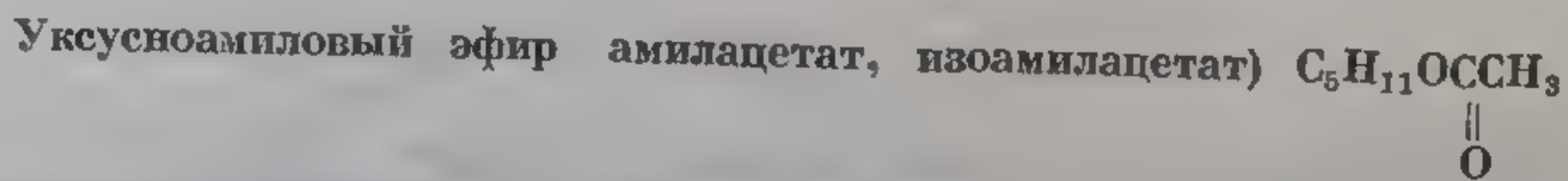
Токсикологией амиловые спирты рассматриваются как ядовитые вещества, обладающие сильно раздражающими и наркотическими свойствами. У человека при остром отравлении появляется раздражение глаз и особенно дыхательных путей, головная боль, тошнота, рвота, поверхностное дыхание. Наблюдаются также двойное видение, глухота, бред, в отдельных случаях смерть. Симптомы отравления отмечаются уже при приеме внутрь 0,5 г амиловых спиртов. Содержание 0,3 % сивушного масла в спиртных напитках считается недопустимым. Неоднократно наблюдались производственные отравления изоамиловыми спиртами. Предельно допустимой концентрацией амиловых спиртов в воздухе считают 0,1 мг/л. Смертельная доза изоамиловых спиртов при приемах внутрь составляет 10—15 г. При судебно-медицинском исследовании трупа серьезным наводящим указанием является специфический запах изоамилового спирта.

Изоамиловый спирт окисляется в организме медленнее, чем этиловый и медленнее выводится из него.

При исследовании воздуха производственных предприятий на наличие амиловых спиртов поступают так же, как описано при этиловом спирте. Предельно допустимой концентрацией амиловых спиртов в воздухе считается 0,1 мг/л.

4. Сложные эфиры амилового алкоголя

Неоднократно отмечались случаи обращения в судебно-химические лаборатории в связи с отравлениями уксусноамиловым эфиром и амилнитритом — сложными эфирами амилового или изоамилового алкоголя.



Амилацетат применяется в народном хозяйстве в качестве растворителя нитроцеллюлозы, целлулоида, смол, жиров, восков; в качестве пахучего вещества встречается в кондитерском и мыловаренном производствах. По действию на организм является наркотиком, сильно раздражает слизистые глаз, носа, верхних и глубоких дыхательных путей.

Доказательство амилацетата при судебно-химических исследованиях основывается: а) на отгонке его из биоматериала с водяным паром; б) на омылении дистиллята или другого объекта, например фруктовой воды, содержащей амилацетат, путем кипя-

¹ Пентазол-амиловый спирт, полученный хлорированием пентановой фракции нефти и последующей обработкой полученных галогенопроизводных щелочью.

чения в течение 2—4 часов со спиртовым раствором едкого натра в колбе, снабженной обратным холодильником, — до уничтожения приятного запаха сложного эфира.

Продукт омыления разбавляют водой до 10—15% содержания изоамилового спирта и повторно извлекают хлороформом. Хлороформные вытяжки для осушки фильтруют через небольшой фильтр, хлороформ удаляют испарением при комнатной температуре и остаток по удалении хлороформа исследуют, как описано выше, на наличие амилового спирта. В водной части после омыления доказывают аналитическими реакциями наличие уксусной кислоты.

Природные плодовые эссенции также могут содержать эфиры амилового спирта, но в ничтожно малых количествах. Описанным выше методом они едва ли могут быть обнаружены и определены.

Амиловый эфир азотистой кислоты (амилнитрит) $C_5H_{11}ONO$

Амилнитрит отличается своеобразным плодовым запахом, напоминающим запах леденцов. При наличии амилнитрита в дистилляте последний также обладает специфическим запахом леденцов. Вследствие малой растворимости амилнитрита в воде при достаточном количестве его в дистилляте можно наблюдать наличие капель. Капли эти при взаимодействии с раствором дифениламина в концентрированной серной кислоте дают синее окрашивание. Обнаружение амилнитрита, так же как и амил-ацетата, сводится к омылению сложного эфира едким натром:



Продукты омыления, главным образом изоамиловый спирт, доказываются химическими реакциями.

5. Этиленгликоль $C_2H_4(OH)_2$

Этиленгликоль — первый член гомологического ряда двухатомных спиртов — сравнительно недавно вошел в круг веществ, представляющих токсикологический и судебнохимический интерес. Поводом для судебнохимического исследования на этиленгликоль являются специальный запрос или материалы дела.

Этиленгликоль — бесцветная жидкость, без запаха, сладковатого вкуса. Удельный вес 1,115. Температура кипения $197,4^\circ$, температура замерзания -40° . Летучесть этиленгликоля ничтожная. Он смешивается с водой во всех отношениях, хорошо растворяется в спирте, ацетоне, глицерине. Плохо растворим в эфире, хлороформе, бензоле. Технический этиленгликоль окрашен нередко в винно-красный цвет.

Этиленгликоль перегоняется с водяным паром, но в очень незначительных количествах. Первые попытки изолировать его из биоматериала и были основаны на этой перегонке. Тщательно измельченный биоматериал, преимущественно желудок с содержимым, взятый в возможно большем количестве, подкисляют щавелевой кислотой и подвергают перегонке с водяным паром. Собирают не менее 500 мл дистиллята и исследуют его на наличие этиленгликоля¹.

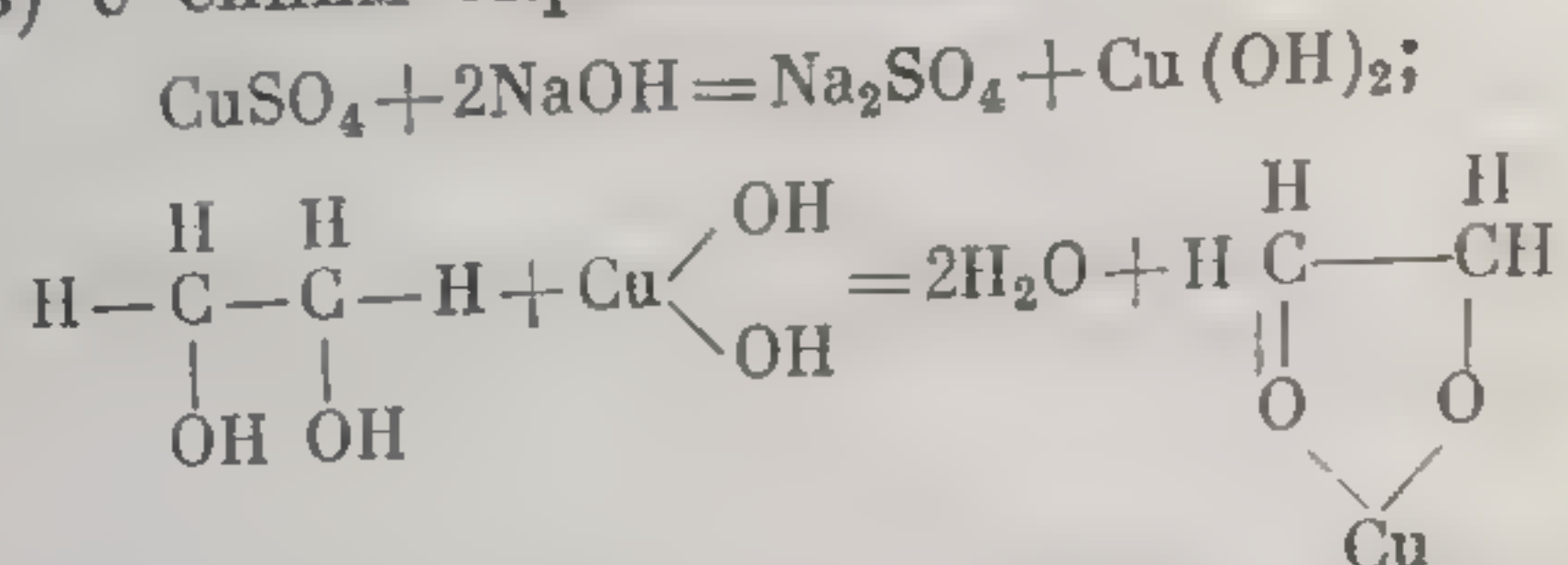
В 1951 г. Н. Б. Лапкина и В. А. Назаренко при изолировании этиленгликоля перегонкой с водяным паром применили в качестве селективного уносчика этиленгликоля бензол. Пользуясь этим способом и сочетая его с некоторыми другими операциями, авторам удалось отгонять этиленгликоль даже из сильно разбавленных растворов.

При свежем трупном материале возможно извлечение этиленгликоля из печени, а при быстро наступившей смерти — из желудка с содержимым непосредственно бензолом (В. А. Назаренко и Н. Б. Лапкина).

Качественное обнаружение этиленгликоля в жидкостях, доставленных на исследование.

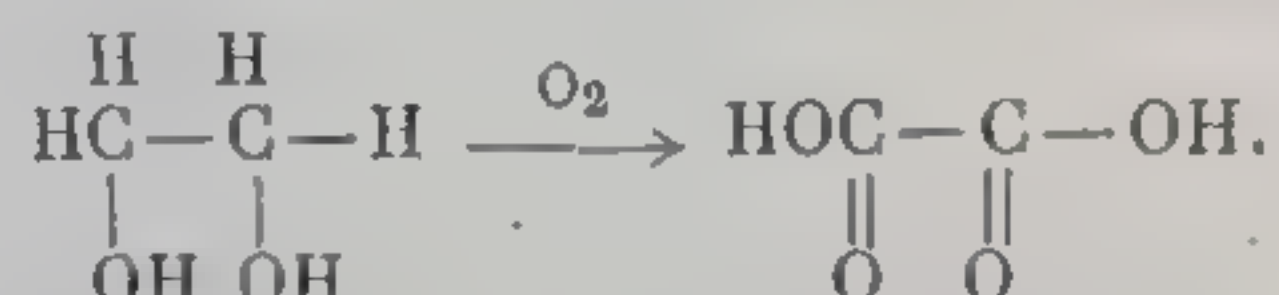
¹ Имеются наблюдения, показывающие, что метод перегонки для изолирования этиленгликоля не применим при загнившем, а также биологическом материале, консервированном этиловым спиртом или формалином.

1. К части жидкости добавляют в избытке 10% раствор едкого натра и по каплям 10% раствор сульфата меди: образующийся гидрат окиси меди растворяется в присутствии этиленгликоля (как и других многоатомных спиртов) с синим окрашиванием:



Отличием от глицерина может служить отсутствие образования акролеина при нагревании жидкости с бисульфатом натрия. В приложении к дистиллятам из биоматериала эта реакция не применима.

2. Часть жидкости смешивают с 5 частями воды и с азотной кислотой (удельного веса 1,4) и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до суха, повторяя эту операцию 2—3 раза¹. Реакцию применяют и при исследовании дистиллятов:



а) Часть кристаллического остатка, полученного после обработки азотной кислотой и выпаривания, растворяют в воде. Каплю раствора испытывают на отсутствие азотной кислоты раствором дифениламина в концентрированной серной кислоте. При посинении дифениламина весь раствор снова выпаривают досуха и повторяют операцию до полного удаления азотной кислоты. Затем раствор нейтрализуют водным раствором аммиака и прибавляют раствор хлорида кальция: получается осадок оксалата кальция CaC_2O_4 , нерастворимый в уксусной кислоте и растворимый в соляной кислоте. Под микроскопом оксалат кальция имеет характерное кристаллическое строение. Характерны также и кристаллы оксалата серебра, нерастворимого в 15% азотной кислоте.

б) Часть кристаллов смешивают с концентрированной серной кислотой и нагревают: выделяется газ, горящий голубым пламенем (CO). Реакция, конечно, возможна лишь при наличии довольно объемистых остатков.

в) Часть кристаллов растворяют в воде, подкисляют разведенной серной кислотой, добавляют раствор перманганата калия и нагревают до кипения — происходит обесцвечивание.

В дистилляте после перегонки с водяным паром проводят:

а) Реакции, основанные на окислении этиленгликоля до щавелевой кислоты и обнаружении этой последней. Дистиллят смешивают с 5 мл концентрированной азотной кислотой и выпаривают, повторяя эту операцию не менее 3 раз. Полученный остаток высушивают досуха, растворяют в 1—5 мл воды и убеждаются в отсутствии азотной кислоты (проба с дифениламином в концентрированной серной кислоте). При наличии азотной кислоты остаток снова разбавляют водой и выпаривают досуха. При надобности операции повторяют еще и еще раз до полного удаления азотной кислоты,

¹ Вместо окисления азотной кислотой рекомендуют также окисление растертым в порошок перманганатом калия (В. П. Поляков, ВМЖ, 1945, № 9, стр. 40—41).

после чего раствор подщелачивают аммиаком, прибавляют 5% раствор хлорида кальция и оставляют на 2—3 суток в теплом месте. Полученный кристаллический осадок или муть исследуют на нерастворимость в разведенной уксусной кислоте и растворимость в минеральной кислоте.

Полученные кристаллы исследуют под микроскопом и сравнивают с кристаллами оксалата кальция, полученными из очень разведенных растворов щавелевой кислоты (форма почтовых конвертов). Подлинительная реакция получается при наличии 0,1 г этиленгликоля в исследуемой части внутренних органов трупов. С успехом можно применить также и реакцию образования оксалата серебра.

б) Реакции, основанные на окислении этиленгликоля до формальдегида. 5 мл дистиллята, полученного при перегонке по методике, описанной Н. Б. Ланкиной и В. А. Назаренко¹, подкисляют 5 каплями серной кислоты (1 : 8) и смешивают с 5 каплями 5% раствора периодата натрия или калия в 5% серной кислоте. Через 5 минут для обесцвечивания избытка йода добавляют насыщенного раствора сернистой кислоты и 4 капли раствора фуксинсернистой кислоты. Пробирку закрывают пробкой — через 3—30 минут в зависимости от количества этиленгликоля появляется более или менее интенсивная красно-фиолетовая или розовая окраска. Последняя реакция может быть использована для разработки количественного метода определения этиленгликоля.

Токсикологическое и судебнохимическое значение. Этиленгликоль и его сложные эфиры (монометиловый, моноэтиловый и др.) имеют значительное промышленное применение. Пары этих эфиров чрезвычайно ядовиты и могут вызывать отравления на производствах. Сам этиленгликоль мало летуч. Отравлений им в производственных условиях почти не наблюдается.

Этиленгликоль применяется в фармацевтической, косметической, парфюмерной и табачной промышленности, в текстильном, кожевенном и москательном деле, в качестве растворителя для печатных и других красок, в производстве чернил, для получения динитрогликоля, идущего на изготовление динамита. Наиболее важным свойством этиленгликоля является его способность понижать температуру замерзания воды, чем и обусловлено применение 50—60% водных растворов этиленгликоля для заправки в зимнее время системы охлаждения танков, самолетов, боевых и транспортных машин. Отсюда он и получил название «антифриз». Антифризы по своему составу делятся на состоящие из метилового спирта и глицерина, винного спирта и глицерина, а также этиленгликоля с глицерином или без него. Этиленгликоль (с примесью других полигликолей) все больше и больше вытесняет другие антифризы.

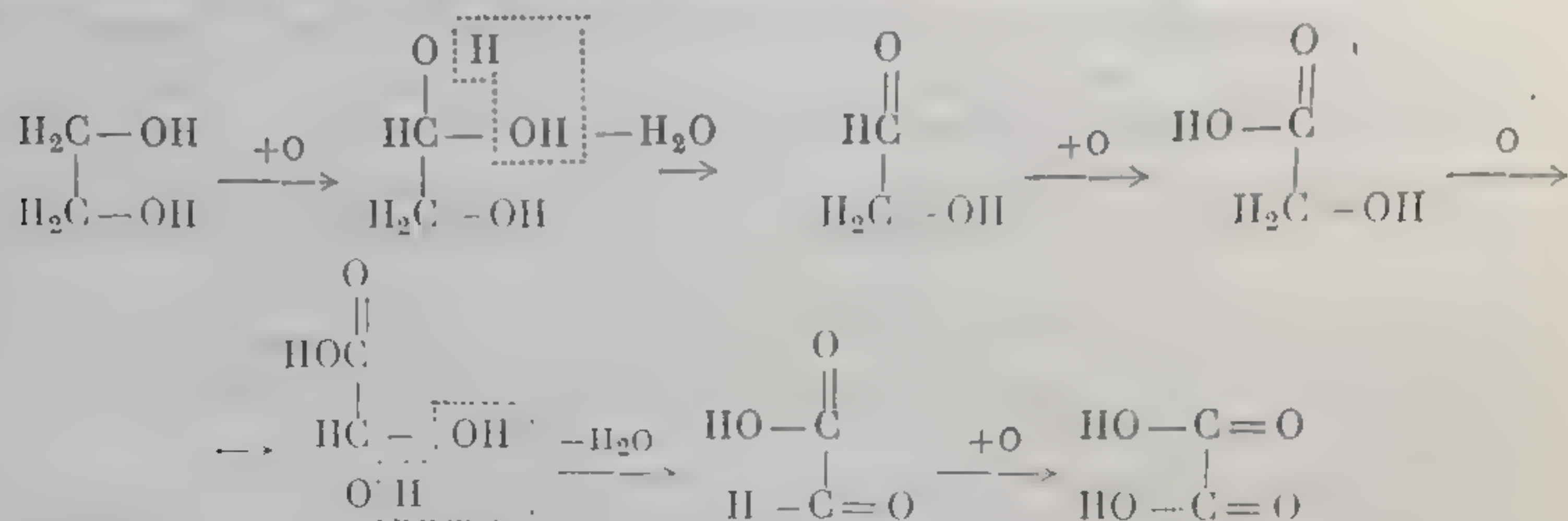
Острые отравления этиленгликолем возникают при применении его внутрь, например при ошибочном употреблении его вместо винного спирта или спиртных напитков. Быстро всасываясь через кишечник в кровь, этиленгликоль оказывает токсическое действие уже через несколько часов и является протоплазматическим и сосудистым ядом. Смертельной дозой этиленгликоля считают 100—200 мл при приеме внутрь. Индивидуальная чувствительность здесь играет немаловажное значение.

В клинической картине отравления этиленгликолем различают три стадии: 1) рефлекторную, характеризующуюся признаками легкого снаивания тотчас после приема этиленгликоля (30—50 мл); 2) мозговую, отличающуюся тем, что наркотическое действие вещества сменяется коматозным; в этой стадии больные погибают чаще всего на 2-е сутки; 3) почеч-

¹ Журнал аналитической химии, 1951, т. VI, в. 4, стр. 262—264.

ную, когда у больного развиваются явления анурии и он гибнет на 14-й день при явлениях азотемической уремии.

При вскрытии трупов лиц, погибших от отравления этиленгликолем, в течение первых 2 суток отмечают резкое кровоизлияние сосудов головного мозга. При микроскопическом исследовании в различных отделах головного мозга находят мелкие кровоизлияния с деструкцией мозговой ткани. На задней поверхности желудочков сердца находят точечные кровоизлияния. Моча содержит большой осадок оксалата кальция. У погибших в почечной стадии на 12—14-е сутки почки увеличены, их канулы в участках кровоизлияний спаяны с паренхимой. В центре кровоизлияний наблюдаются бледные участки вакуолизированной ткани, а в просвете канальцев — кристаллы оксалата кальция. Конечным продуктом окисления этиленгликоля в организме является щавелевая кислота:

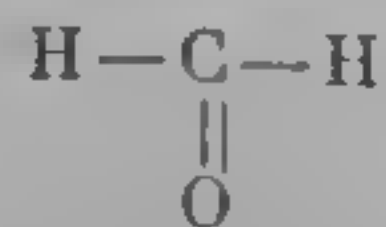


Однако ядовитость этиленгликоля объясняется, по-видимому, не только превращением его в щавелевую кислоту, но и образованием других продуктов окисления, например глиоксаля и др., роль которых в организме пока еще не выяснена.

В виде щавелевой кислоты у человека выводится 0,4—3% введенного этиленгликоля. В моче отравленных этиленгликолем находят сульфат кальция и оксалат кальция. Для предотвращения отравлений этиленгликолем большую роль призвана сыграть разъяснительная работа об опасности приема антифризов внутрь, а также регламентация хранения, транспортировки и применения этих веществ.

§ 4. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

1. Формальдегид (муравьиный альдегид) и формалин (Formaldehydum и Formaldehydum solutum 40%, или Formalinum)



Формальдегид — газообразное вещество. Формалин — 40% раствор формальдегида в воде — бесцветная прозрачная жидкость с резким удушливым запахом. Смешивается с водой и спиртом во всех отношениях. Как все альдегиды, формальдегид способен к полимеризации, особенно при хранении в помещениях с низкой температурой. При этом образуется полимер формальдегида — параформальдегид, или параформ.

Объектами судебнохимического исследования могут являться формалин, жидкости, содержащие его (чай, молоко), и биоматериал: протравленное формалином зерно, внутренние органы трупов и т. д. Из биоматериала при судебнохимических исследованиях формальдегид изолируют перегонкой с водяным паром. При значительных количествах формальдегида в дистилляте последний обладает характерным удушливым запахом. При наличии значительных количеств формальдегида, что может иметь место при «запрещенном» консервировании объекта исследования

формалином, всегда необходимо тщательно пересмотреть все материалы дела, даже запросить организацию или лицо, направившее исследование, о возможности такого консервирования. По окончании анализа отметить возможные последствия неправильного консервирования.

Установлено, что при значительных количествах формальдегида (более 10 мг) в объекте исследования он перегоняется и в первую и в последующие порции дистиллята, при меньшем его содержании — только в первую порцию. Границей отгонки является 60—65 мг формальдегида в пробе (А. А. Васильева).

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е ф о р м а л ь д е г и д а.
1. Дистиллят в количестве 1 мл смешивают с 1 мл щелочного 1% раствора резорцина и 3—5 минут нагревают, поместив в водяную баню — при наличии формальдегида появляется розовое до малиново-красного окрашивание. Обнаруживается 0,03 γ формальдегида в пробе.

Так как продукты окисления резорцина при определенных условиях могут дать розовое окрашивание или, наоборот, зеленой окраской маскировать окрашивание, полученное при взаимодействии щелочного раствора резорцина с формальдегидом, совершенно необходима параллельная постановка слепого опыта.

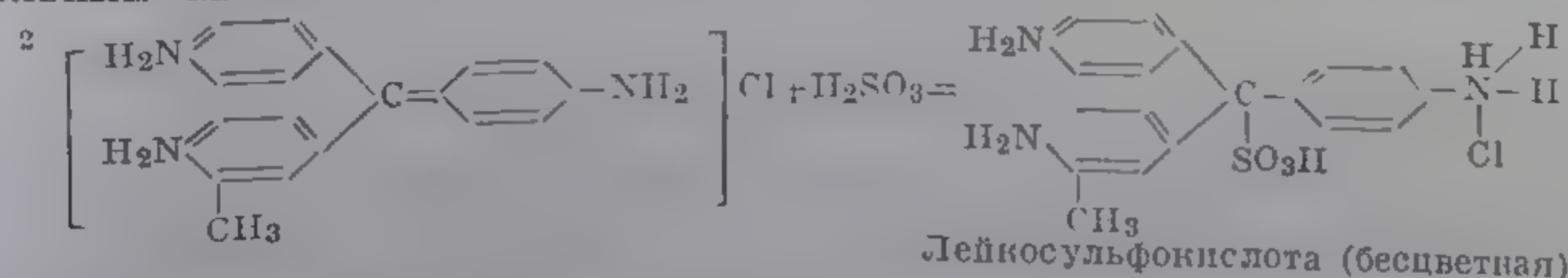
Реакция с резорцином в щелочной среде не является специфичной для формальдегида, а потому имеет только отрицательное значение. Белковые вещества и продукты их разложения мешают реакции, поэтому ее нельзя проводить (для установления, например, консервирования формалином) непосредственно с жидкостью, которой залиты внутренние органы, не подвергнув объект предварительной перегонке с водяным паром.

2. Один мл дистиллята смешивают с 5 мл концентрированной серной кислоты. После охлаждения смеси в нее вносят 0,02—0,03 г сухого кодеина (морфина) — тотчас или через несколько минут (5—15) появляется окрашивание от красно-фиолетового до сине-фиолетового. Реакцией удается обнаружить до 0,02 γ формальдегида в исследуемой пробе (А. А. Васильева).

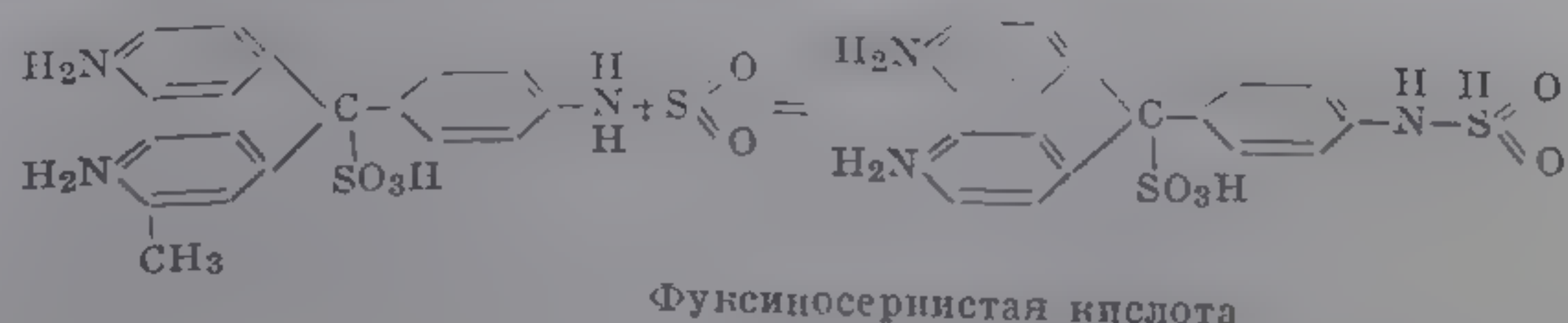
3. Дистиллят в количестве 1 мл смешивают с 2—3 каплями концентрированной серной или соляной кислоты и 1 мл раствора фуксинсернистой кислоты — через некоторое время появляется синее или сине-фиолетовое окрашивание. Окрашивание с фуксинсернистой кислотой дают все альдегиды, но только у формальдегида это окрашивание появляется в присутствии концентрированной серной или соляной кислоты. Ацетон также дает сине-фиолетовое окрашивание с фуксинсернистой кислотой. Реакция позволяет обнаружить 0,03 γ формальдегида в пробе¹.

Механизм реакции сводится к следующему: фуксинсернистая кислота (продукт присоединения сернистой кислоты к фуксину)² присоеди-

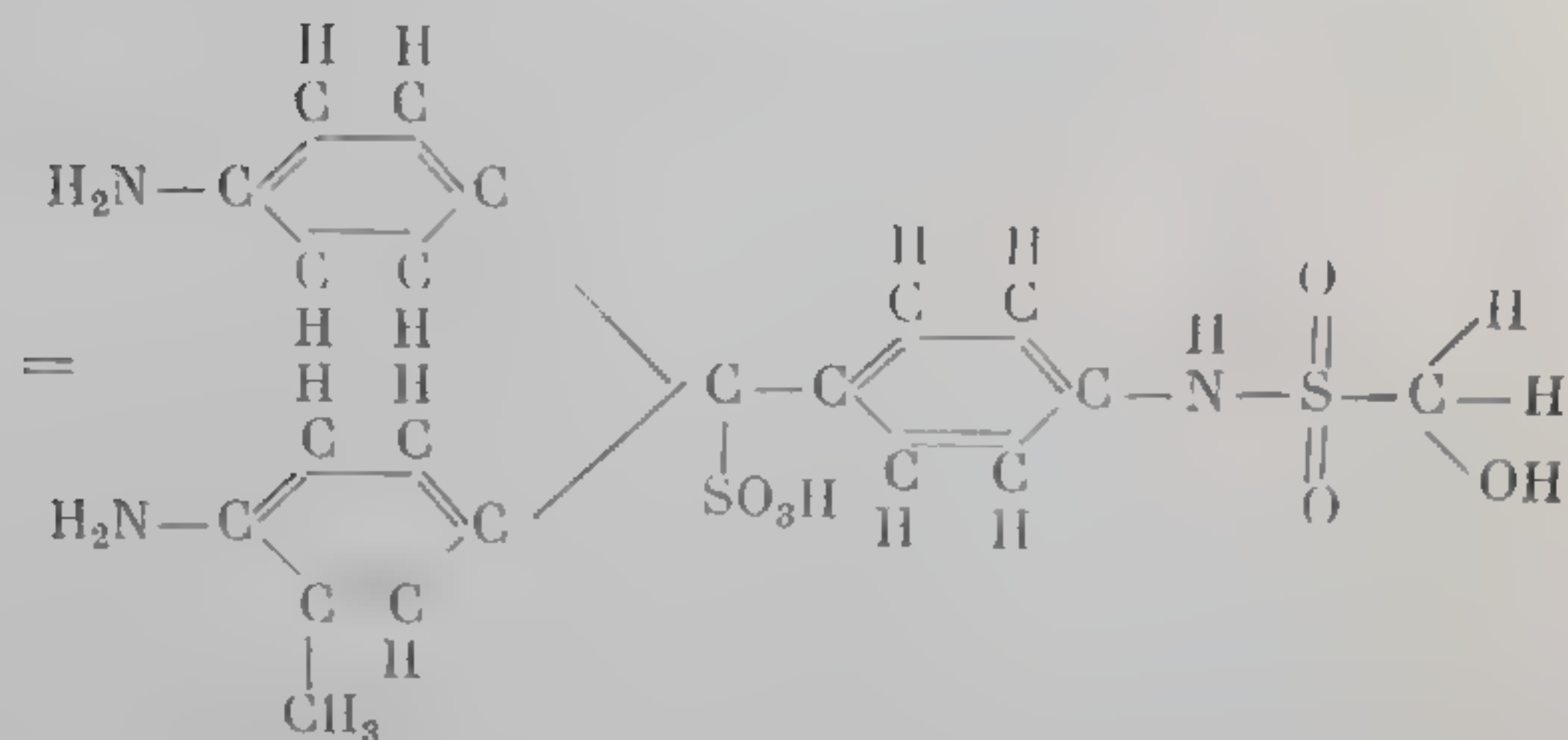
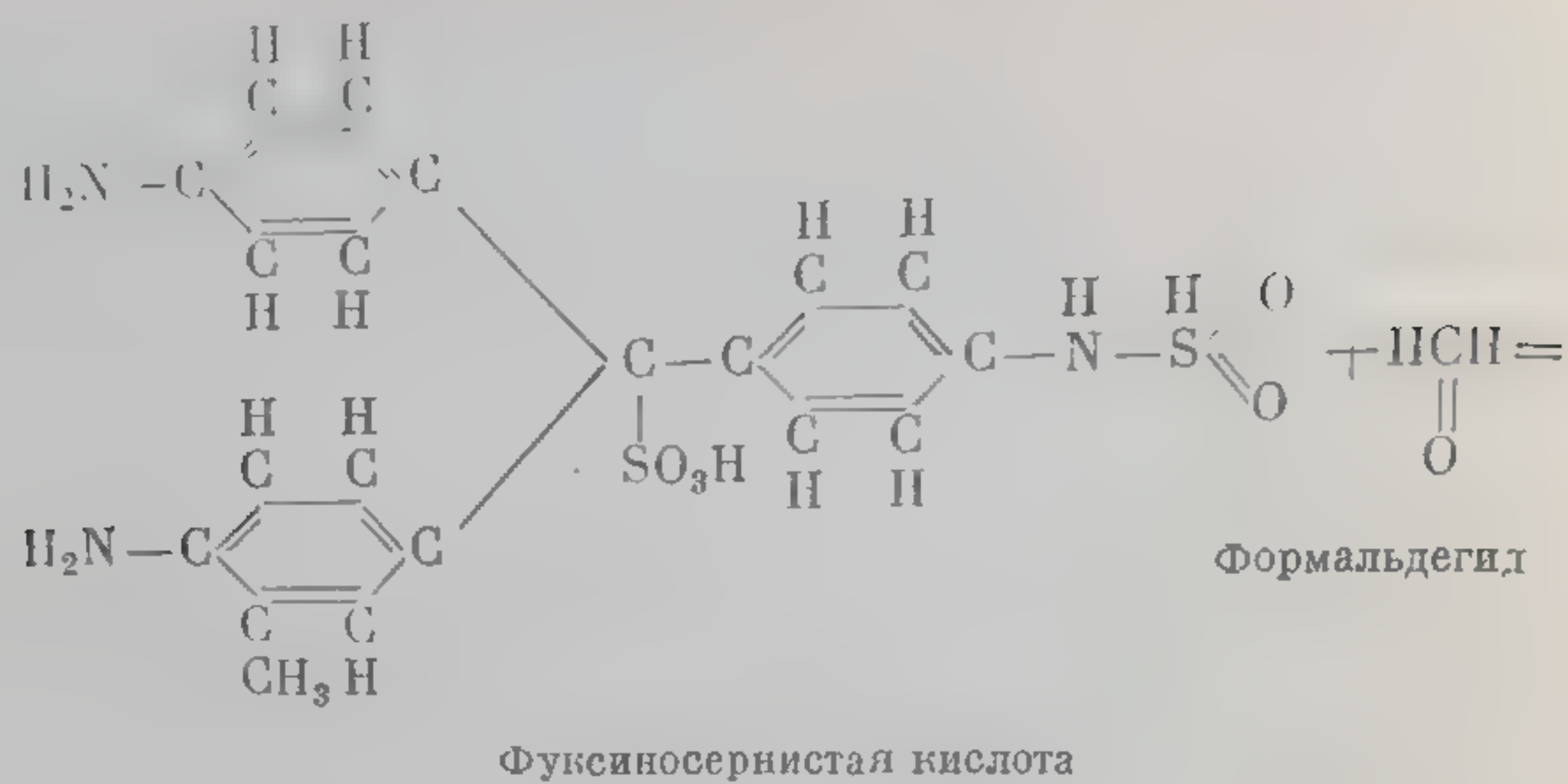
¹ П. Каррер. Курс органической химии. ГОНТИ, 1938, стр. 193; Ф. Файгель. Капельный анализ. ОНТИ, 1937, стр. 448—449.



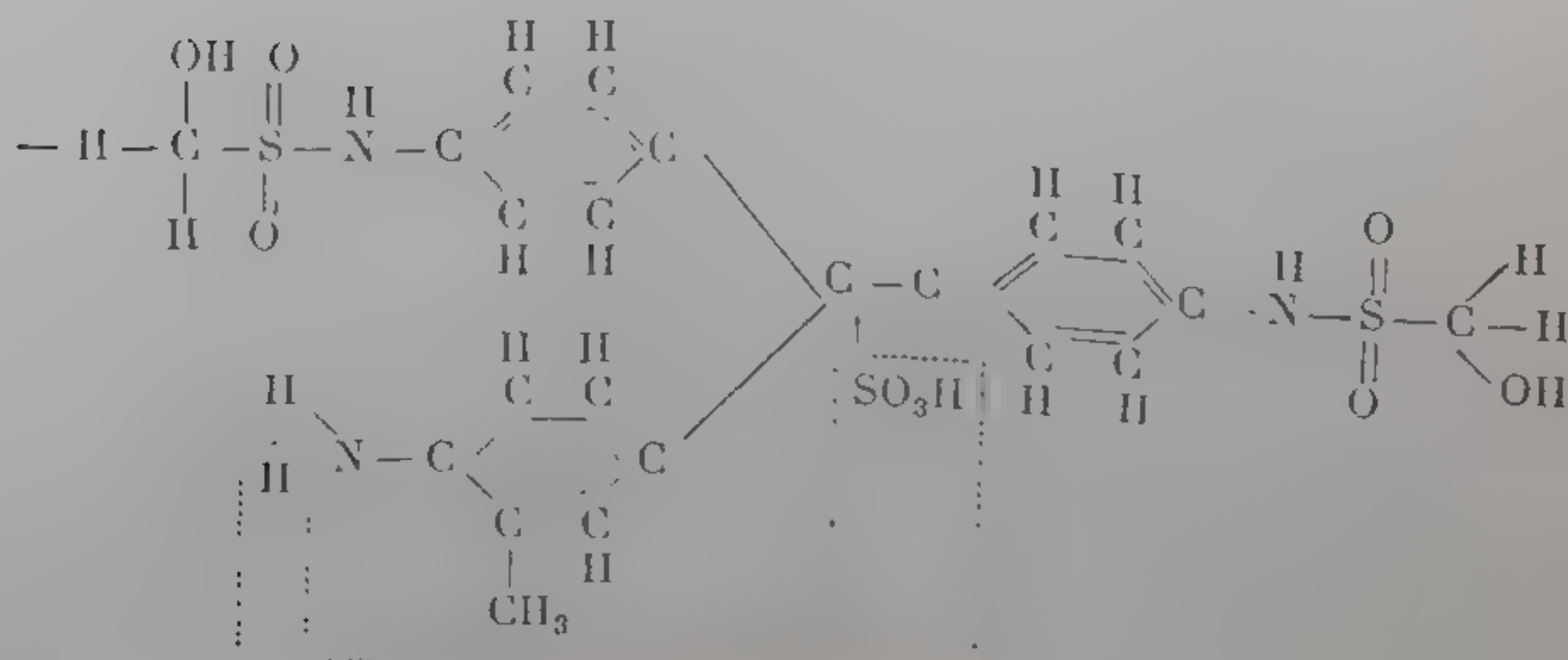
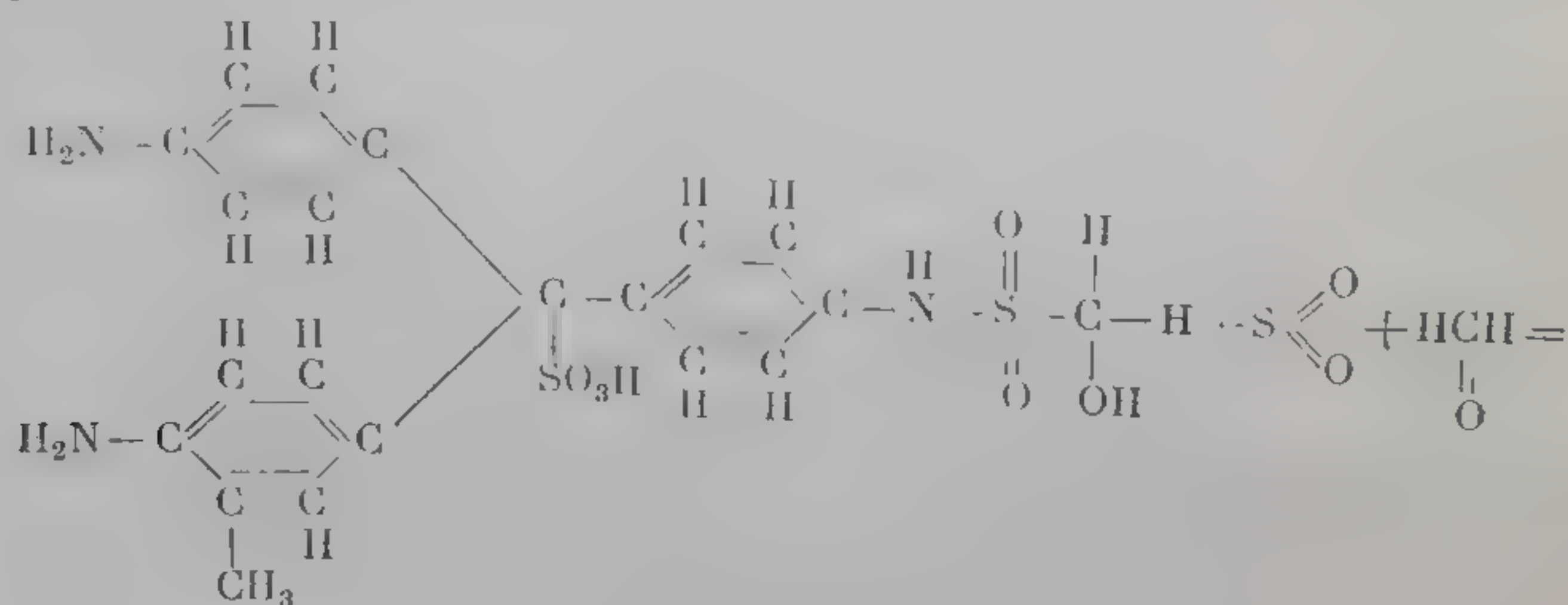
При насыщении SO₂ последний присоединяется к первичной аминогруппе, давая производное аминосульфоновой кислоты:



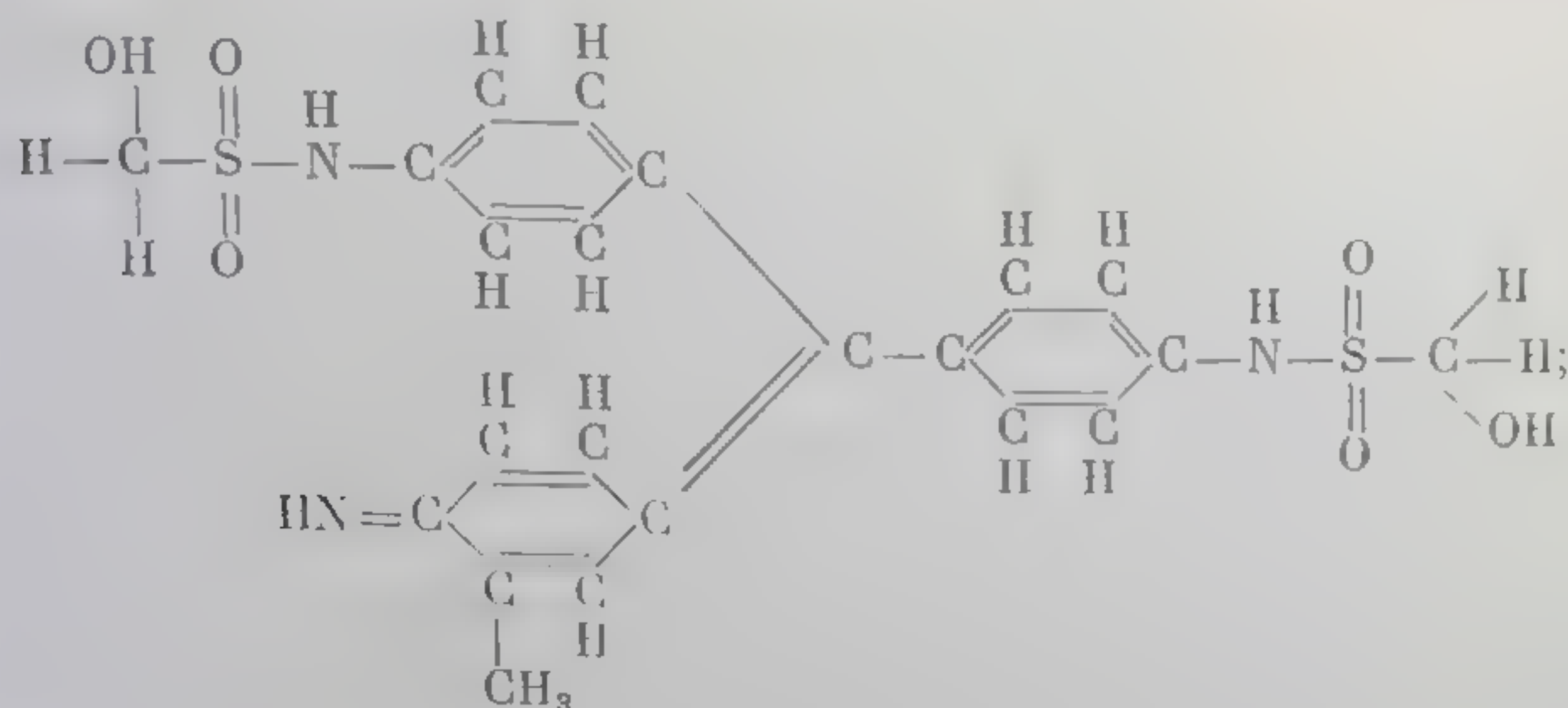
няет к себе молекулу формальдегида:



Та же реакция присоединения SO_2 и HCON идет затем в другой части молекулы:

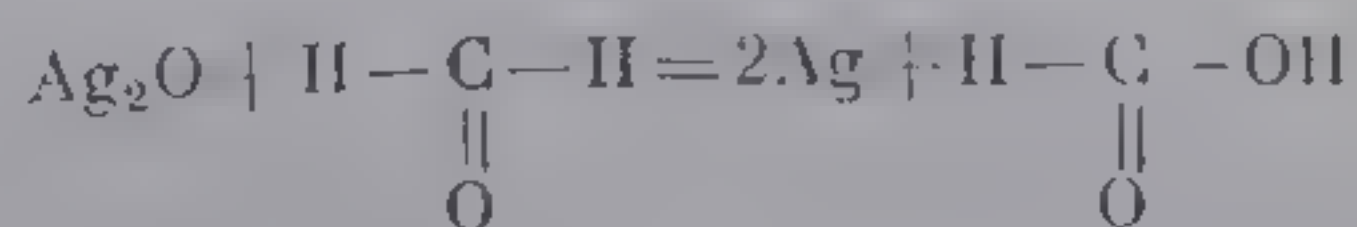
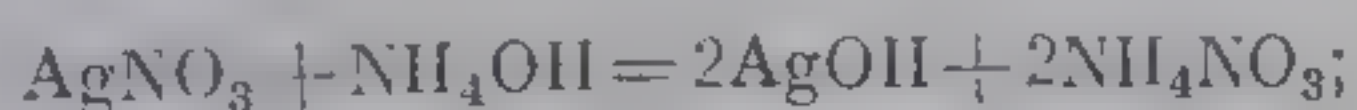


Получается система лейкосульфокислоты — неустойчивого соединения. Поэтому тотчас по ее образованию выделяется молекула H_2SO_4 и появляется окрашивание фуксинсернистой кислоты:



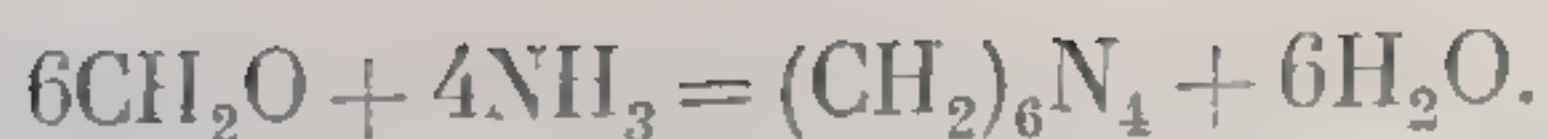
Нельзя забывать, что окраска фуксинсернистой кислоты восстанавливается не только под влиянием формальдегида, но и от окислителей (хлор, окислы азота, кислород воздуха) и от действия температуры. По этим же причинам появление окраски фуксинсернистой кислоты по истечении 30 минут и более не должно рассматриваться как положительный результат реакции на наличие формальдегида. Особенно это важно, если учитывать, что следы формальдегида могут содержаться в воздухе химических лабораторий.

4. В чистую пробирку, которая не должна быть загрязнена жиром, вносят 1—2 капли 5% раствора нитрата серебра и по каплям 25% водный раствор аммиака так, чтобы образовавшийся вначале осадок окиси серебра растворился. К полученному раствору добавляют от 1 капли до 1 мл исследуемого дистиллята и осторожно нагревают на пламени горелки — образуется серебряное зеркало; при недостаточно чистой пробирке — черный осадок или черная муть металлического серебра:



Реакция очень чувствительна. Ею можно обнаружить сотые доли гаммы формальдегида. Серебряное зеркало в ряде случаев образуется за счет термического разложения окиси серебра, поэтому положительный результат реакции может учитываться только в совокупности с другими реакциями — реакция с коденном в серной кислоте и реакция с фуксинсернистой кислотой.

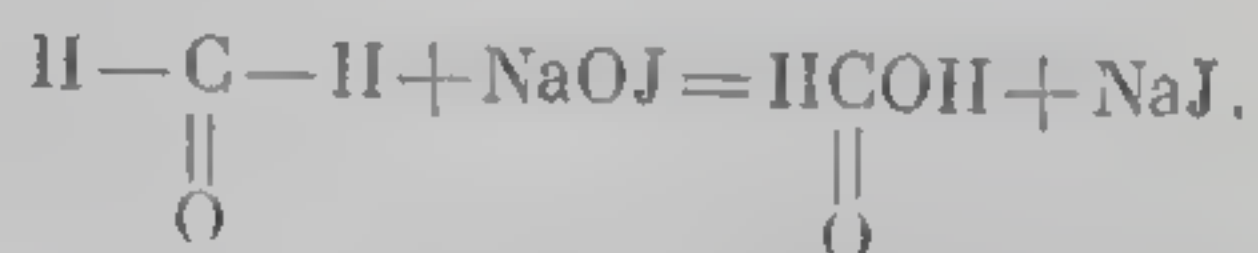
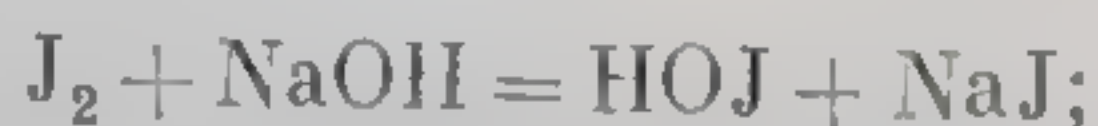
5. При наличии значительных количеств формальдегида в испытуемом растворе (характерный запах) и положительных результатах приведенных выше реакций 2—5 мл дистиллята смешивают с избытком аммиака и досуха выпаривают на водяной бане — образуется белый осадок гексаметилентетрамина (уротропина):



В качестве поверочных реакций на уротропин возможно применение следующих¹. При нагревании части полученного остатка с разведенными кислотами (например, серной кислотой) образуется формальдегид и развивается его характерный запах; небольшие части остатка помещают на предметные стекла и испытывают: а) насыщенным раствором сулемы; б) раствором золотохлористоводородной кислоты в солянокислой среде; в) раствором йода с йодидом калия; г) раствором йодида ртути и йодида калия; д) раствором фосфомолибденовой кислоты—во всех случаях получают характерные кристаллические осадки двойных солей.

Заключение о нахождении формальдегида в исследуемом материале дается при условии получения положительных результатов по крайней мере 2—3 реакций.

Количественное определение формальдегида. Количественное определение формальдегида основано на окислении его йодом в щелочном растворе в муравьиную кислоту:



В коническую колбу с притертой пробкой помещают 10 мл исследуемого раствора (если раствор формальдегида концентрированный, то его разбавляют дистиллированной водой примерно до 0,25% содержания формальдегида), прибавляют 25 мл 0,1 н. раствора йода и 10—15 мл 1 н. раствора едкого натра. Через 10—15 минут стояния в темном месте жидкость подкисляют разведенной серной кислотой и выделившийся йод титруют до обесцвечивания 0,1 н. раствором тиосульфата натрия при индикаторе крахмальном клейстере. 1 мл 0,1 н. раствора йода соответствует 0,0015 г формальдегида.

Йодометрическое определение формальдегида возможно только при наличии достаточно чистых растворов, не содержащих веществ, способных реагировать с йодом (альдегиды, ацетон).

Другим методом количественного определения формальдегида при судебнохимических исследованиях служит колориметрический метод, основанный на взаимодействии формальдегида с фуксинсернистой кислотой. Из проверенного (количественно) раствора формальдегида путем разведения готовят стандартный раствор формальдегида с содержанием 0,01 мг формальдегида в 1 мл. В ряд одинаковых по диаметру плоскодонных колориметрических пробирок из бесцветного стекла вносят от 0,1 до 0,9 мл стандартного раствора. Во все пробирки доливают до 5 мл дистиллированную воду. В 1-ю (контрольную) пробирку наливают 5 мл дистиллированной воды, а в последнюю (или 2 последних для сравнения) — по 5 мл исследуемого раствора. Затем во все пробирки по возможности одновременно вносят по 1 мл 25% серной кислоты и по 1 мл фуксинсернистой кислоты, взбалтывают и через 30—40 минут колориметрируют. Если концентрация формальдегида велика, то для определения берут соответственно меньшее количество исследуемой жидкости и разводят ее в определенное количество раз дистиллированной водой.

¹ Н. М. К о р е н м а н. Микрористаллоскопия, Госхимиздат, 1955, стр. 266.

Токсикологическое значение формальдегида. Токсикологическое значение формальдегида обусловлено довольно широким применением его: в изготовлении искусственных смол и пластических масс, при различных синтезах (например, уротропина), в крашении и текстильной промышленности, в производстве мыла, для протравливания семян, в качестве антисептика и веществ, дезинфицирующих помещения (теплицы, парники), тару, инвентарь, транспортные средства, в лабораториях и музеях для сохранения препаратов, в медицине.

Отравления формалином возможны главным образом в местах его применения. При вдыхании воздуха, содержащего большое количество формальдегида, развиваются явления острого отравления со слезотечением, резким кашлем, чувством стеснения в груди. Эти симптомы — результат раздражающего действия формальдегида на слизистые оболочки и возникающих при этом рефлексов. По этой же причине приемы (в большинстве случаев ошибочные) формальдегида внутрь влекут за собой слюнотечение, жжение и боли в подложечной области, тошноту, рвоту, понос. В результате всасывания формальдегида имеют также место потеря сознания, судороги с угнетением нервных центров, раздражение почек.

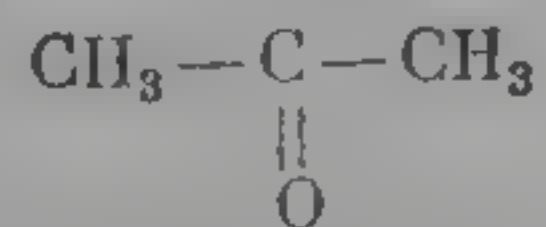
В случаях летального исхода при вскрытии находят гиперемии слизистой желудка, острый гастрит, умеренный энтерит, при приеме больших количеств формальдегида — полный ожог, образование струпулов и язвы на слизистой желудка.

Введенный в организм формальдегид (при приемах внутрь) выделяется из него частично в неизменном состоянии, большая же его часть окисляется до муравьиной кислоты, а затем до углекислоты и воды.

Обнаружение и определение формальдегида в воздухе

В связи с возможностью производственных отравлений формальдегидом особое значение приобретает исследование воздуха производственных помещений. Для этого определенный объем воздуха (около 3 л) протягивают через поглотительные приборы, содержащие воду. Количество формальдегида в водном растворе определяют затем колориметрическим методом, основанным на взаимодействии формальдегида с фуксинсернистой кислотой.

2. Ацетон (диметилкетон)

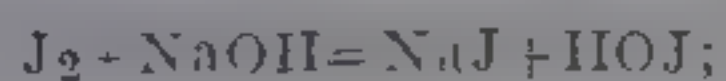


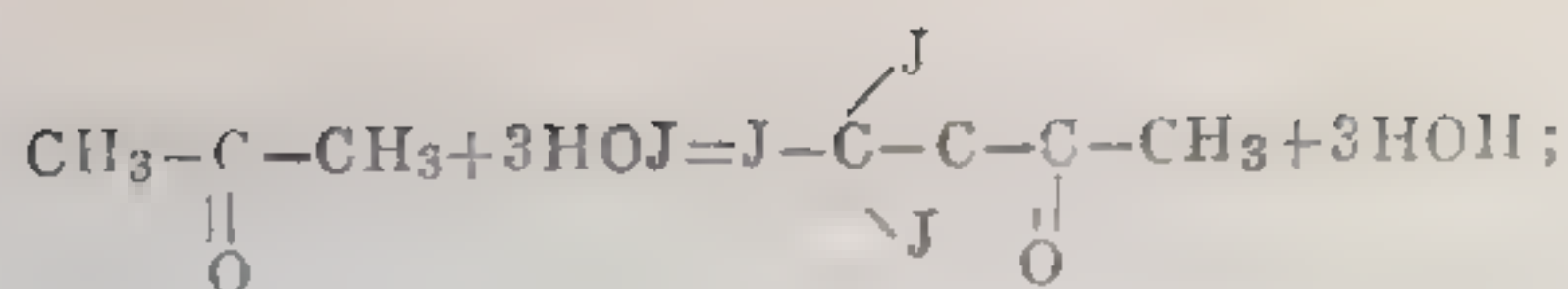
Ацетон представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с температурой кипения 56,5°. Он легче воды, обладает специфическим запахом. Смешивается во всех отношениях с водой, спиртом, хлороформом и большинством эфирных масел. Хорошо растворяет целлюлозу, лаки и ряд других органических веществ.

Изолирование ацетона из биоматериала в случае надобности с успехом может быть произведено перегонкой с водяным паром, хотя биоматериал едва ли может являться частым объектом судебнохимического исследования.

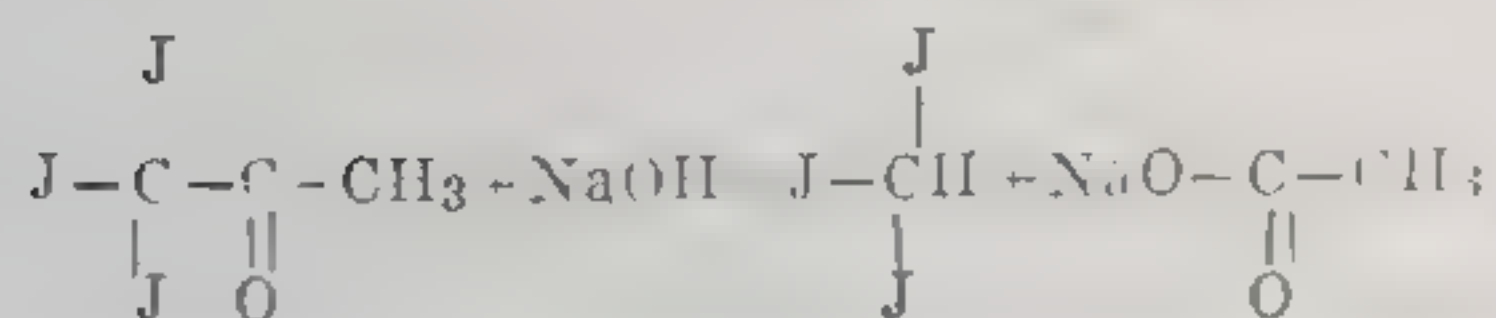
Качественное обнаружение ацетона. 1. К 1 мл дистиллята или исследуемой жидкости прибавляют 1 мл 10% раствора едкого натра и 5 капель (1 : 39) нитропруссид натрия $\text{Na} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{NO}$. При наличии ацетона появляется красное окрашивание, переходящее при добавлении CH_3COOH до кислой реакции через некоторый промежуток времени в фиолетовое.

2. К 1 мл дистиллята добавляют 1 мл 10% раствора NaOH и несколько капель раствора йода в растворе йодида калия. При наличии ацетона почти тотчас (даже без нагревания) образуется йодоформ, который обнаруживается по выпадению желтого (под микроскопом — кристаллического) осадка и по характерному запаху:





Трийодацетон



Обе реакции не специфичны для ацетона. Уксусный альдегид, содержащий группировку атомов $\text{CH}_3\text{C}-$, также дает эти реакции. Реакцию образования йодоформа дают



и такие вещества, которые при окислении образуют группировку CH_3C (например,



винный спирт), поэтому обе реакции имеют значение только при отсутствии уксусного альдегида (в первом случае) и винного спирта (во втором случае).

Количественное определение ацетона. Оно основано на образовании йодоформа при взаимодействии ацетона со щелочным раствором йода. Избыток титрованного йода после подкисления оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия при индикаторе крахмальном клейстере. Для этого 10 мл исследуемого раствора (если он не очень концентрированный) помещают в коническую колбу с притертой пробкой, туда же приливают 25 мл 0,1 н. раствора йода, 25 мл 1 н. раствора едкого натра и при частом взбалтывании оставляют на 30 минут в темном месте. Затем добавляют 25 мл 1 н. соляной кислоты и избыток йода оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Параллельно ставят слепой опыт. 1 мл 0,1 н. раствора йода соответствует 0,0009675 г ацетона^{1,2}.

Токсикологическое значение. Являясь хорошим растворителем нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы и смол, ацетон в больших количествах применяется при производстве бездымного пороха, искусственного шелка и т. д. Кроме того, он является исходным материалом для получения каучука и некоторых ценных лекарственных веществ. Благодаря широкому применению ацетона создается потенциальная возможность отравлений им, однако (Н. В. Назарев) для действия ацетона нужны очень высокие концентрации его в крови, накопление же ацетона идет крайне медленно. Поэтому внезапных острых отравлений им не происходит. В литературе таких случаев не описано. Отсюда объектами судебнохимического исследования скорее могут явиться жидкости, содержащие ацетон, чем биоматериал. В организме ацетон частично подвергается каким-то превращениям, частично выделяется легкими и почками. Необходимо отметить, что ацетон в малых количествах может содержаться в моче человека, а при глубоком расстройстве обмена веществ содержание его в моче достигает значительных количеств.

§ 5. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

Уксусная кислота (*Acidum aceticum*) CH_3COOH

Из карбоновых кислот алифатического ряда токсикологическое и некоторое судебнохимическое значение в настоящее время имеет лишь уксусная кислота — второй член гомологического ряда одноосновных кислот.

Судебнохимическое исследование на наличие уксусной кислоты производится только по специальным заданиям или при наличии тех или иных указаний в материалах дела на необходимость такого исследования.

Изолирование уксусной кислоты производят либо перегонкой с водяным паром из объектов, подкисленных серной или фосфорной кислотой, а также без подкисления их (свободная уксусная кислота), либо извлечением спиртом с последующим подщелачиванием спиртового извлечения, выпариванием его на водяной бане и отгонкой из сухого остатка уксусной кислоты с водяным паром. Для перегонки сухой остаток необходимо подкислить серной или фосфорной кислотой. В по-

¹ В литературе имеется указание на возможность колориметрического определения ацетона, основанного на реакции взаимодействия его с нитропруссидом натрия.

² Для промышленно-санитарной химии одним из методов количественного определения ацетона является метод, основанный на взаимодействии ацетона с орто-нитробензальдегидом в щелочном растворе (Н. Г. Полежаев. Труды Института по изучению профзаболеваний имени В. А. Обуха, 1938, в. 34, стр. 204).

следнем случае уксусная кислота изолируется более чистой, но вместе с нею изолируются также ацетаты, растворимые в спирте¹.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е

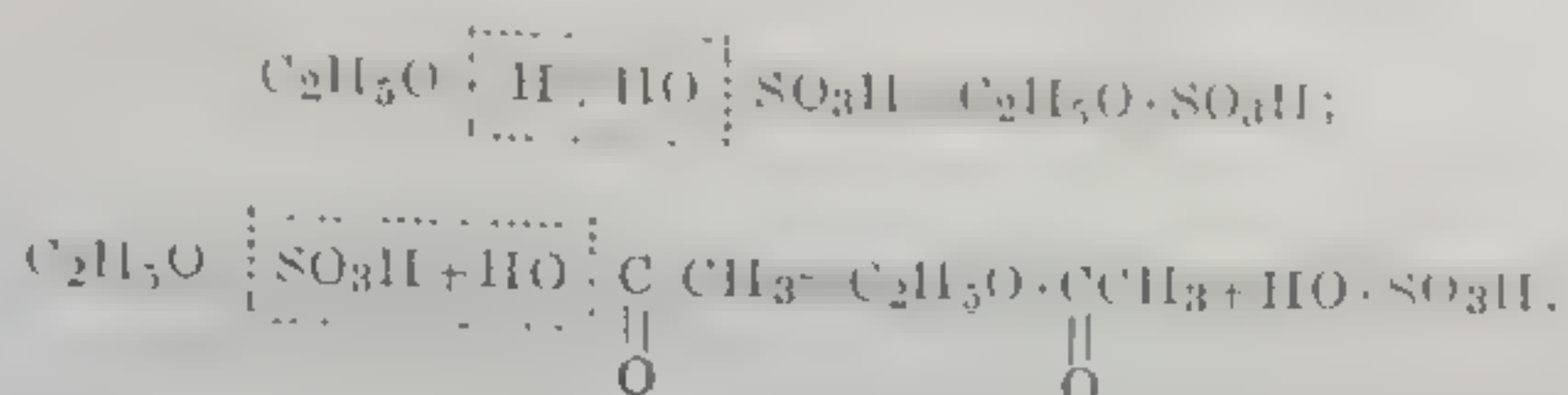
1. Обращают внимание на запах дистиллята.

2. К части дистиллята, нейтрализованного щелочью, прибавляют несколько капель раствора хлорида окисного железа; при наличии в нем CH_3COOH появляется железа, а затем комплексная соль его. Обнаруживается до 1,25 мг уксусной кислоты в 1 мл.

3. Часть дистиллята усредняют едким натром, выпаривают, высушивают и делят на 2 части.

а) Сухой остаток нагревают с сухим мышьяковистым ангидридом или солью мышьяковистой кислоты — развивается отвратительный запах какодила². Обнаруживается 5—10 мг в 1 мл.

б) Часть остатка смешивают с 1 мл этилового спирта и двойным объемом концентрированной серной кислоты. При нагревании ощущается характерный освежающий запах уксусноэтилового эфира:



Обнаруживается 5 мг уксусной кислоты в 1 мл³.

Количественное определение уксусной кислоты возможно титрованием 0,1 или 0,01 н. раствором едкого натра при индикаторе нейтральном красном.

Токсикологическое и судебнохимическое значение уксусной кислоты. Оно связано главным образом с применением препаратов ее в быту в виде уксусной эссенции и уксуса.

Различные препараты уксусной кислоты — *Acidum aceticum concentratum*, *Acidum aceticum dilutum*, *Acidum aceticum glaciale* — применяются в медицине, а также в химической промышленности, в фармации, в пищевкусовой и других видах промышленности. Масштабы ее производства огромны.

Уксусная кислота при отравлении действует местно слабее, чем неорганические, сильно диссоциированные кислоты, но резко выступает ее резорбтивное действие (некрозы, геморрагии в печени, гемолиз).

Смертельной дозой уксусной кислоты считают 15 г.

Характерный запах уксусной кислоты, выделяемый рвотными массами, выдыхаемым воздухом, а при вскрытии трупов ощущаемый от полостей тела, дает возможность в большинстве случаев определить причину отравления без обращения к химической экспертизе.

Необходимо иметь в виду, что уксусная кислота является естественной составной частью организма и выделяется мочой и экскрементами, а потому в следах может быть определена судебнохимическим исследованием в виде естественной составной части.

§ 6. СЕРОУГЛЕРОД CS_2

Исследования дистиллятов на наличие сероуглерода производят только при характерном запахе и, конечно, при соответствующих обстоятельствах дела. Смертельные отравления сероуглеродом чрезвычайно редки, но хронические отравления на производствах могут иметь место.

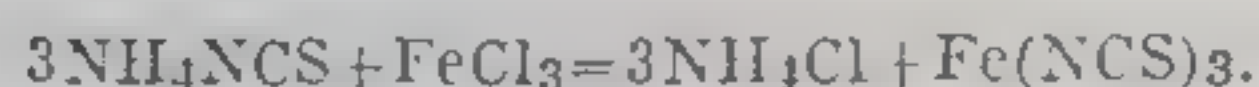
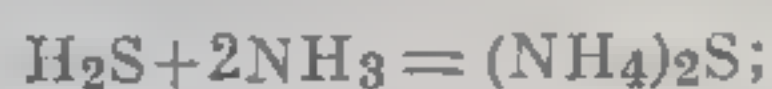
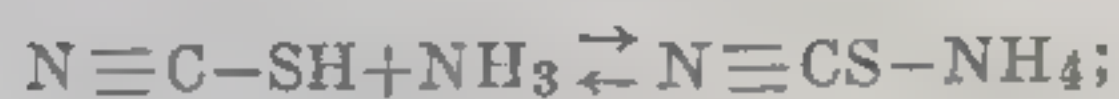
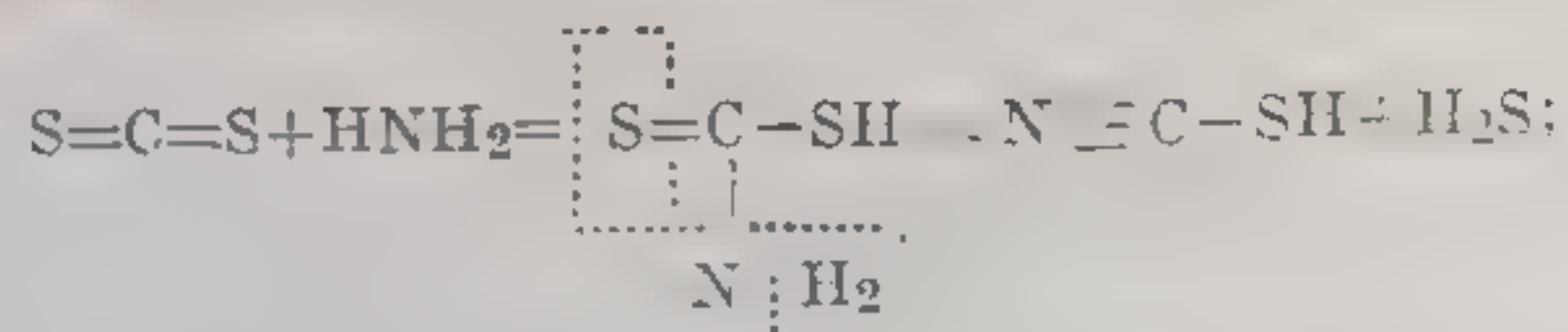
К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е с е р о у г л е р о д а. а) В дистилляте: 1. Часть дистиллята нагревают на водяной бане с избытком насыщенного спиртового раствора аммиака и выпаривают. Слабо подкисляют остаток и добавляют разве-

¹ Перегонкой с водяным паром в обычных для судебнохимической лаборатории условиях удается отогнать около 50% содержащейся в водных растворах кислоты (переходит в первые порции дистиллята) и не более 0,3—0,4% содержащейся в не загнившем биоматериале. Наименьшими количествами отгоняемой уксусной кислоты является 0,5 г (исследования В. М. Шевердяевой).

² Получен впервые Кадэ в 1750 г. при перегонке ацетата калия с As_2O_3 .

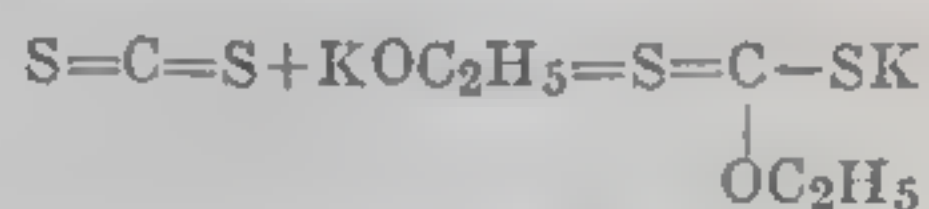
³ Чувствительность реакций на уксусную кислоту определена В. М. Шевердяевой. Данные относятся к водным растворам.

белый раствор хлорида окисного железа — образуется красное окрашивание

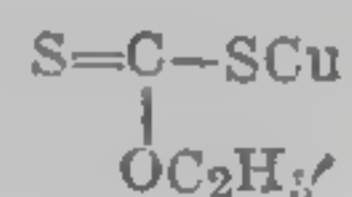


Для исключения наличия роданидов в объекте исследования нейтрализуют той же объем дистиллята раствором едкого натра, выпаривают без добавления других реактивов и следы остатка испытывают хлоридом окисного железа на роданистоводородную кислоту — окрашивания наблюдаться не должно.

2. Несколько миллилитров дистиллята сильно взбалтывают с тройным объемом насыщенного спиртового раствора едкого кали или алкоголята калия, при этом образуется соль ксантогеновой кислоты:



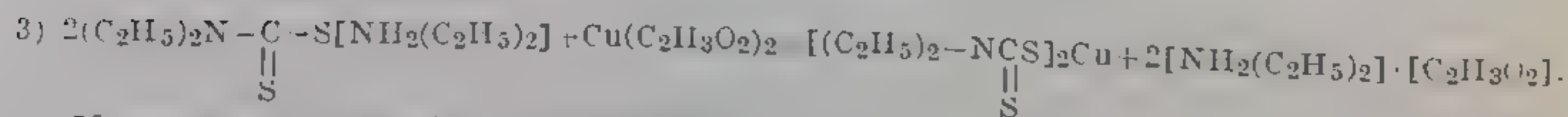
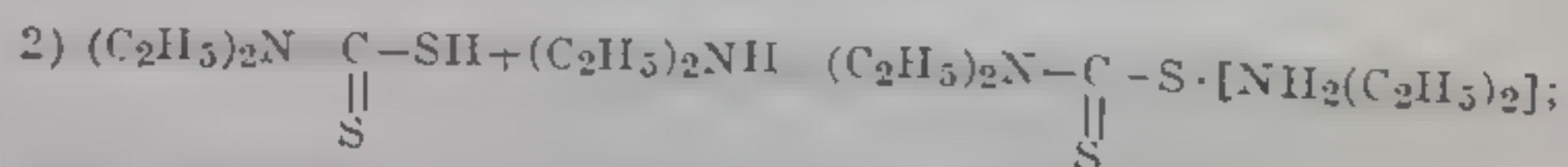
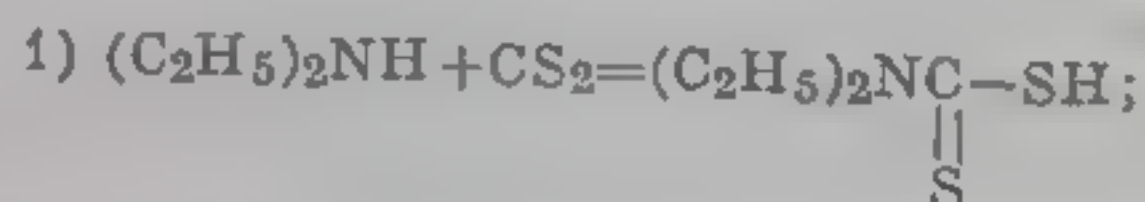
Жидкость слабо подкисляют уксусной кислотой и добавляют каплю раствора сульфата меди: получается буро-черный осадок ксантогената окиси меди, переходящий скоро в желтый ксантогенат закиси меди



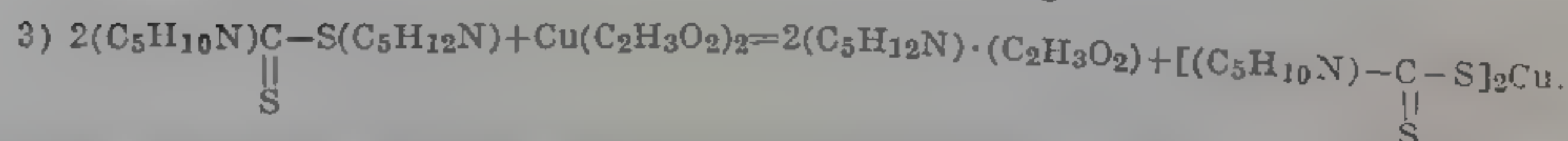
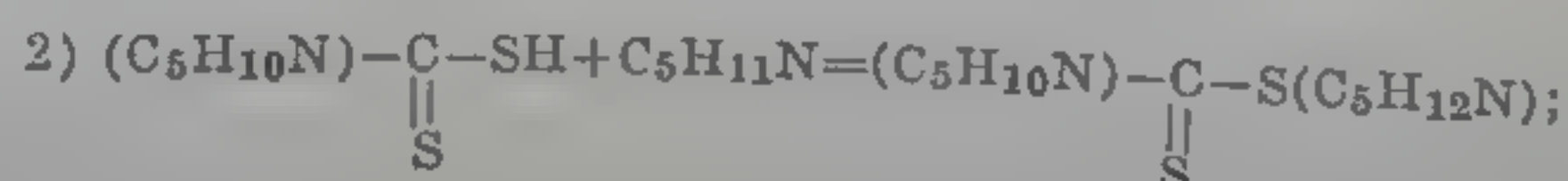
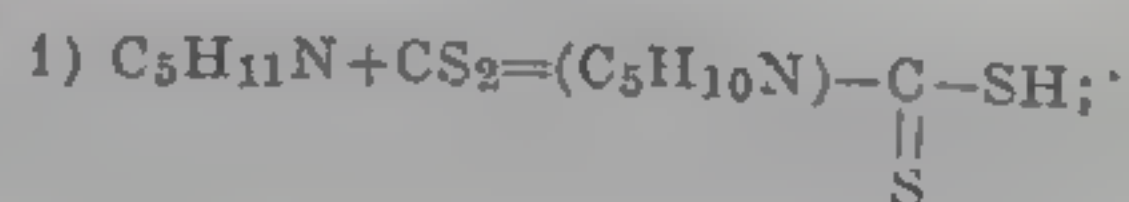
б) В воздухе предприятия. Сероуглерод качественно легко узнается уже по запаху. Приведенные ниже количественные исследования ввиду их специфичности являются одновременно и доказательством наличия сероуглерода. Для исследования проба воздуха просасывается через поглотительные растворы, в которых и определяется CS_2 .

Количественное определение сероуглерода в воздухе. Определение основано на образовании желтого окрашивания при взаимодействии ацетата меди с сероуглеродом и диэтиламином или пиперидином в спиртовом растворе. Полученные окраски колориметрируются.

Уравнения реакции с диэтиламином:



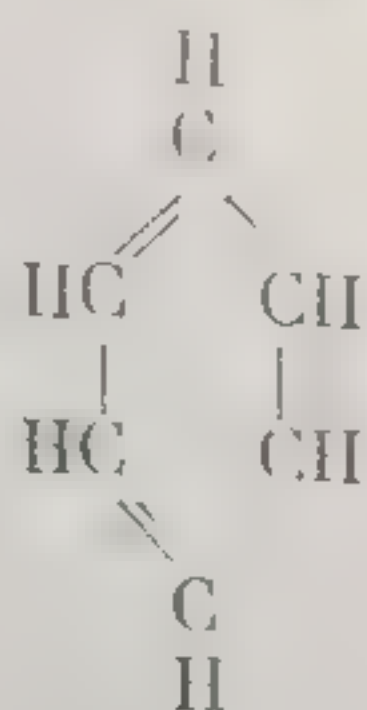
Уравнения реакций с пиперидином:



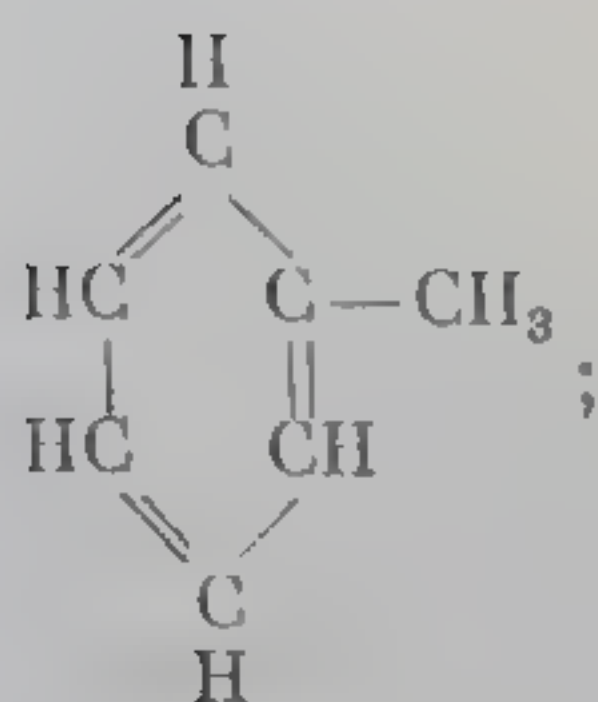
Сероводород дает реакцию со спиртовым раствором диэтиламина, поэтому он должен быть предварительно поглощен или водным раствором щелочи, или раствором Полежаева. Сероуглерод часто вызывает острые и хронические отравления на производствах, где он применяется в качестве растворителя (на фабриках резиновых изделий для вулканизации каучука). Многие авторы указывают, что при содержании 1 мг сероуглерода в 1 л воздуха уже наступает отравление, поэтому количественные определения сероуглерода в воздухе рабочих помещений имеют большое значение.

§ 7. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

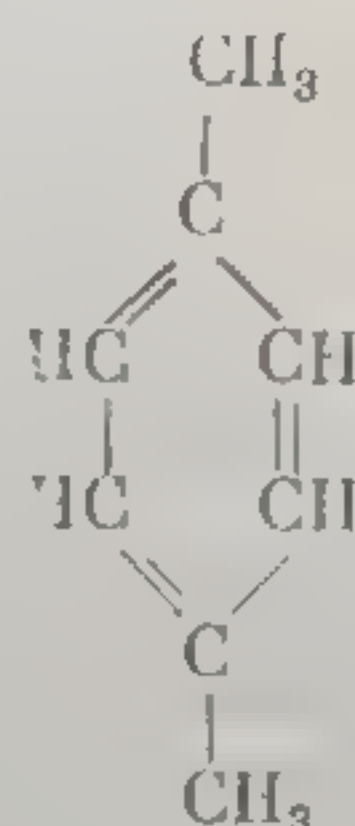
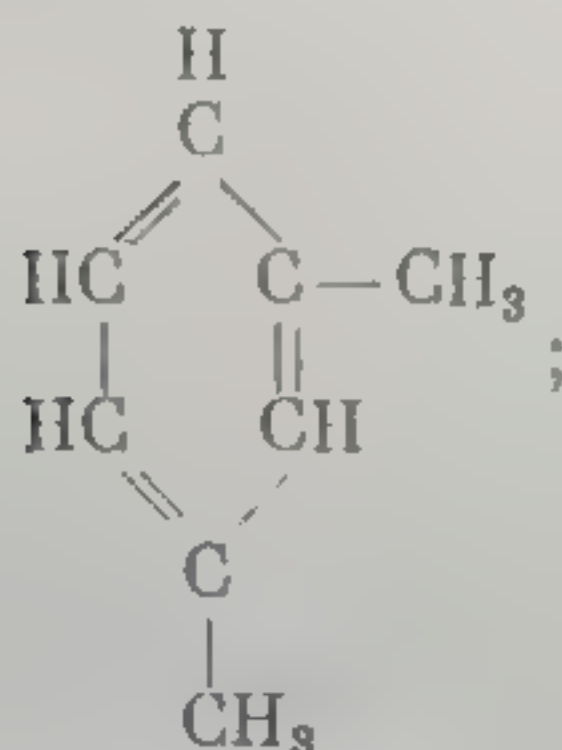
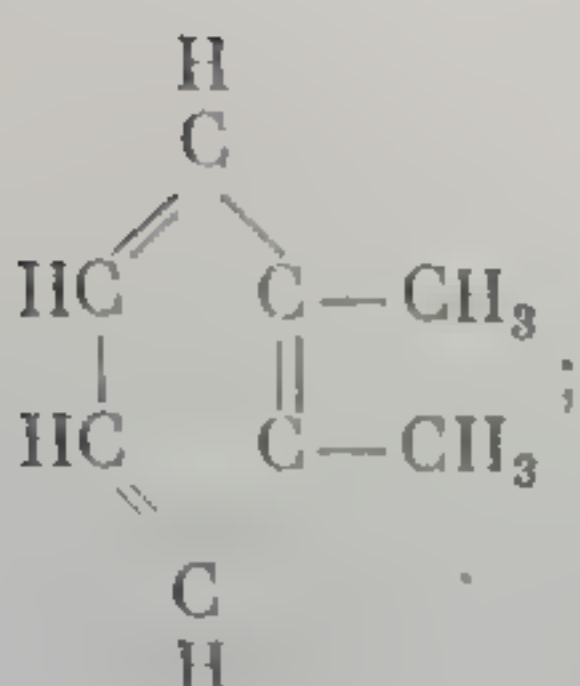
Бензол (Benzolum) и его гомологи



Бензол



Толуол



Ксилолы (орто-, мета- и пара-)

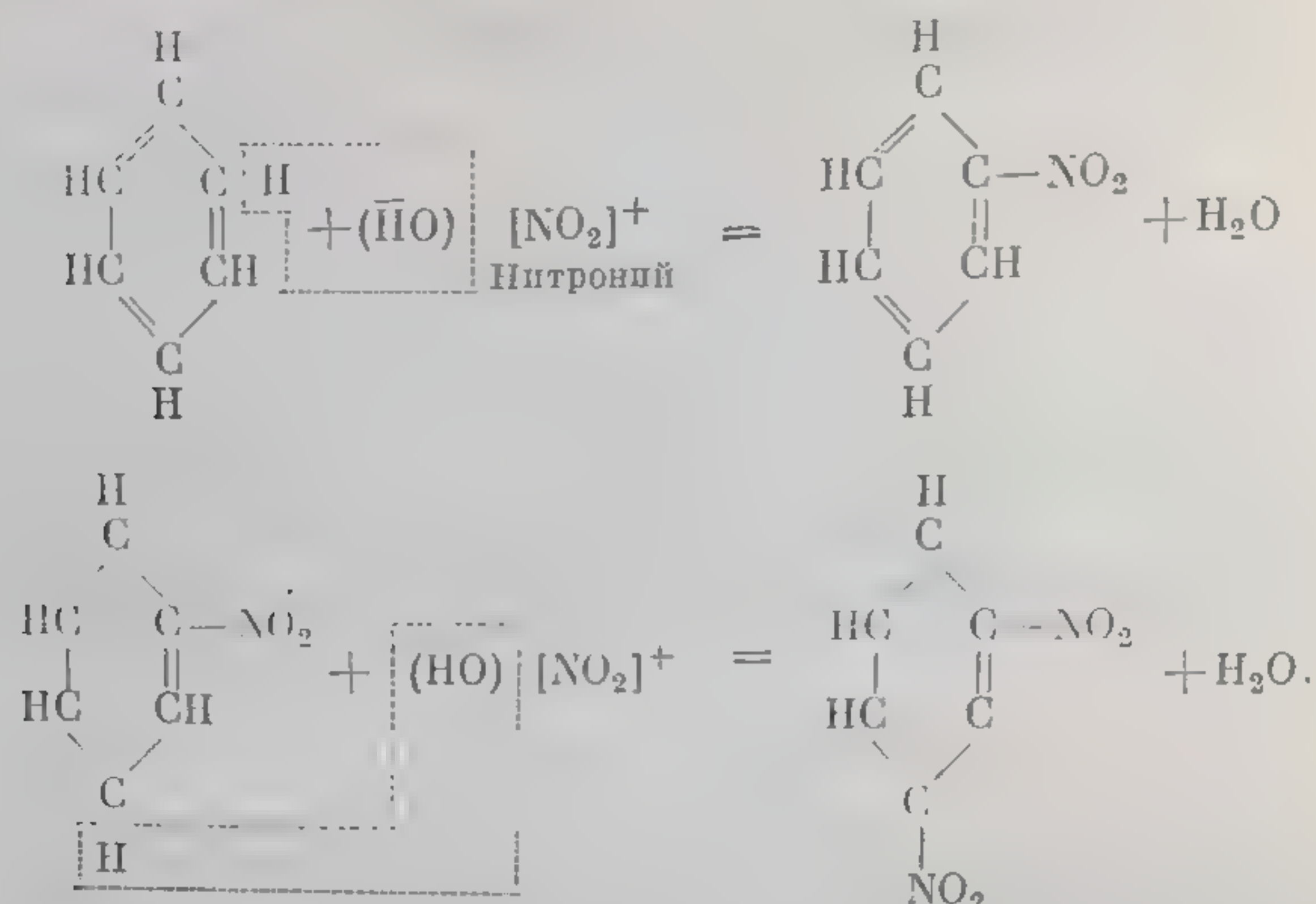
Вследствие сильной летучести и быстро протекающих превращений в организме бензол редко удается обнаружить во внутренних органах трупа¹ путем перегонки с водяным паром. Исследования на бензол поэтому не являются обязательными при производстве полного судебнохимического исследования и делаются только при наличии указаний в препроводительном отношении или соответствующих данных в материалах дела.

Изолирование бензола и его гомологов. Изолирование производится перегонкой с водяным паром. Дистиллят при специальных заданиях (произвести исследование на наличие бензола) собирают в приемник, содержащий 10—15 мл хлороформа или четыреххлористого углерода и охлаждаемый льдом. Необходимо, чтобы конец форштосса холодильника был погружен при перегонке в жидкость (органический растворитель).

Качественное обнаружение бензола. а) В дистиллятах. Смесь дистиллята с хлороформом или четыреххлористым углеродом, или хлороформное извлечение из дистиллята, полученного при общем ходе анализа на наличие веществ, перегоняемых с водяным паром, после тщательного выбалтывания оставляют на некоторое время для разделения слоев воды и органического растворителя. Слой органического растворителя затем отделяют, сушат прокаленным хлоридом кальция и сильно взбалтывают в течение часа с 10% раствором сухого нитрата аммония в концентрированной серной кислоте удельного веса 1,84, полученным смешиванием при охлаждении растертого сухого нитрата аммония с концентрированной серной кислотой. В процессе нитрования сначала образуется нитробензол и ощущается горькоминдальный

¹ В 1943—1944 гг. в судебнохимическом отделении судебномедицинской лаборатории бюро судебномедицинской экспертизы Московской области имел место такой случай обнаружения бензола во внутренних органах людей, выпивших бензол вместо спиртных напитков.

запах. Затем нитробензол переходит в динитробензол:



Смесь по охлаждении выливают в воду, раствор нейтрализуют аммиаком, сильно взбалтывают, отстаивают, слой хлорсформа отделяют. Водный раствор извлекают хлороформом несколько раз.

Хлороформную вытяжку фильтруют через сухой фильтр и органический растворитель испаряют во взвешенной чашке или колбе на водяной бане; остаток динитробензола, если можно, взвешивают. Затем остаток растворяют в ацетоне и осторожно, по каплям (2—4), добавляют 5% раствор едкого натра: появляется сине-фиолетовое окрашивание.

б) В воздухе производственных помещений. Если внутренние органы трупов людей, так же как и другие биоматериалы (рвотные массы, кровь и т. д.), являются сравнительно редкими объектами судебнохимического исследования, то воздух различных производственных помещений часто служит объектом исследования, главным образом промышленно-санитарного, изредка судебнохимического.

Отбор пробы воздуха производится в последовательно соединенные поглотительные приборы Полежаева, содержащие раствор нитрата аммония в концентрированной серной кислоте. В зависимости от предполагаемой концентрации бензола в воздухе просасывают большее или меньшее количество последнего. Возможен отбор воздуха также в эвакуированные бутылки (0,5—1 л) или пипетки с притертыми кранами. Динитробензол, полученный в результате взаимодействия бензола с нитрующей смесью, извлекают бутанолом или ацетоном и определяют реакцией исследуемого раствора с едкой щелочью. Полученная фиолетовая окраска служит и для качественного обнаружения, и для количественного определения бензола в воздухе. Для последнего используют либо метод стандартных серий — сравнение интенсивности окраски исследуемой пробы с интенсивностью окраски в пробирках стандартной серии, либо применяют фотоколориметрический метод определения. Метод определения бензола достаточно чувствителен (0,001—0,002 мг в 10 мл колориметрируемого объема), но не специфичен.

Определению бензола в воздухе мешают пары нитробензола, хлорбензола, толуола, ксилола и других ароматических углеводородов и их производных. Предельно допустимой концентрацией бензола в воздухе является 0,02 мг/л.

Обнаружение толуола в воздухе основано на переводе его в динитротолуол или тринитротолуол, последующем растворении в кетонах или этиловом спирте и взаимодействии со щелочью — получается синее, переходящее в фиолетовое (динитротолуол) или желтовато-розовое (тринитротолуол) окрашивание. Ксилолы при таких же условиях дают зеленое окрашивание. Предельная концентрация толуола в воздухе 0,1 мг/л.

Токсикологическое значение бензола и его гомологов. Применение бензола довольно широко. Он применяется для получения целого ряда органических соединений: хлорбензола, фенолов, нитропроизводных, анилина, органических красителей, медика-

ментов, взрывчатых веществ, является хорошим растворителем красок, мастик и т. п.

Толуол (метилбензол) служит сырьем для производства взрывчатых веществ, сахараина, бензойной кислоты и др.

Отравления бензолом возможны главным образом путем вдыхания его. Острые отравления бензолом имели место при чистке цистерн из-под бензола, дистилляционных аппаратов, при работе с бензолом в замкнутых помещениях, при применении его в составе быстро сохнущих красок и т. п. Гораздо чаще имеют место хронические отравления бензолом, которые могут закончиться смертью.

Бензол очень ядовит. Он действует главным образом на центральную нервную систему, является наркотическим и отчасти судорожным ядом. Оказывает также влияние на кровь и кроветворные органы. Бензол, введенный в организм (через органы дыхания), лишь частично выделяется из него в неизмененном виде через легкие, большая часть его окисляется в диоксибензолы (гидрохинон и пирокатехин) и выводится с мочой в виде парных соединений с серной или глюкуроновой кислотами. Моча больных, отравленных бензолом, характерна тем, что при ее исследовании отмечается нарастание количества органических сульфатов и соответственное снижение неорганических сульфатов, что схематически может быть объяснено следующими процессами, приводящими к связыванию ионов SO_4^{2-} неорганических соединений, содержащихся в моче.

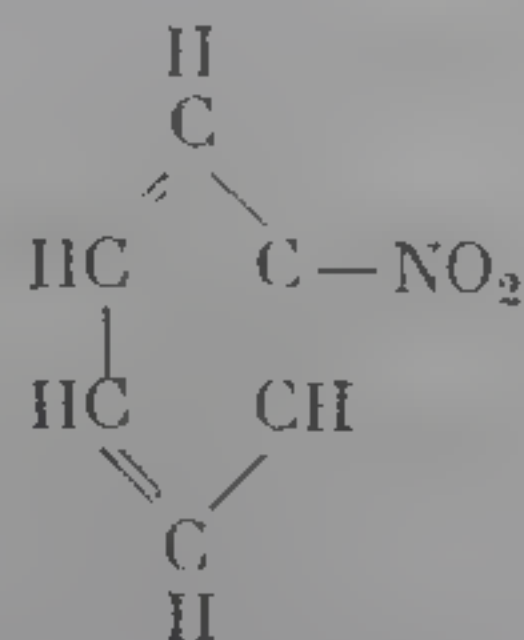


Смерть от отравления бензолом при содержании больших количеств его в воздухе может наступить почти мгновенно. При вскрытии трупов людей, погибших от острого отравления бензолом, отмечаются темная жидкая кровь, многочисленные кровоизлияния в мозг и мозговые оболочки, легкие и дыхательные пути, органы брюшной полости и пищеварительного канала.

Для предупреждения отравлений бензолом на производстве применяется ряд мероприятий: противогазы для индивидуальной защиты; замена бензола везде, где это возможно, другими менее летучими и менее ядовитыми растворителями: толуолом, ксилолом, а еще лучше — спиртами, высшими кетонами, бензином; периодические медицинские осмотры работающих на производстве с применением бензола с обязательным клиническим анализом крови, а также ряд других мероприятий.

§ 8. АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ

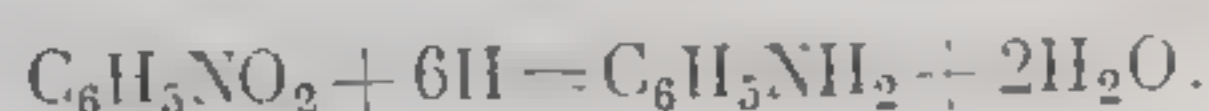
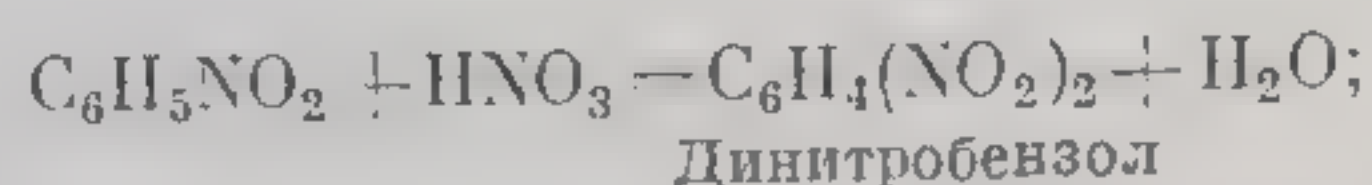
Нитробензол (Nitrobenzolum)



Нитробензол — бесцветная жидкость (технический нитробензол окрашен в желтый цвет) с температурой кипения 211° . Обладает запахом горьких миндалей, перегоняется с водяным паром.

Поводом для исследования дистиллятов, получаемых при перегонке с водяным паром, на наличие нитробензола обычно служит резкий горькоминдальный запах при отсутствии в них синильной кислоты и бензального альдегида. При больших количествах нитробензола на дне шланга наблюдаются тяжелые маслянистые светло-желтые капли. Нитробензол обычно отгоняется в первую порцию дистиллята. Наименьшие количества нитробензола, которые отгоняются с водяным паром, составляют 8—11 мг на 100 г биологического материала в случае применения способа обнаружения нитробензола переводением в динитробензол и 8 мг в случае превращения его в анилин (А. А. Васильева).

Качественное обнаружение нитробензола. Это определение основано на переводе его либо в динитробензол, либо в анилин:

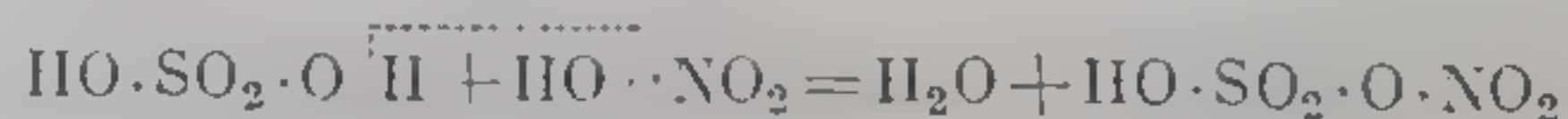
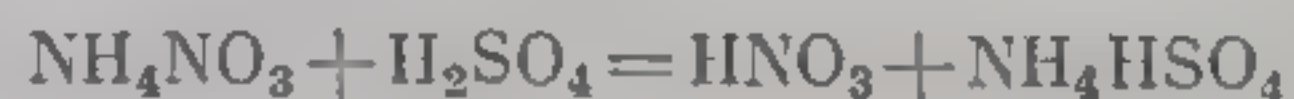


Для этого дистиллят помещают в делительную воронку и осторожно, остерегаясь получить стойкую эмульсию, повторно извлекают небольшими порциями эфира (по 5—10 мл на 25—50 мл дистиллята).

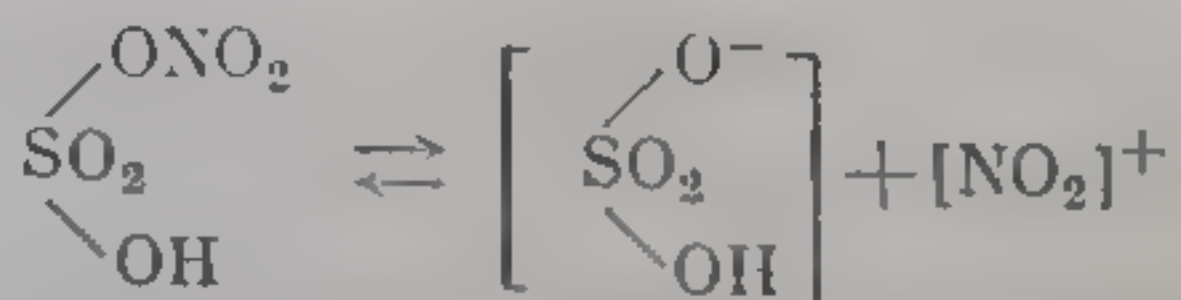
Эфирные вытяжки, слитые вместе, промывают возможно малым количеством воды, фильтруют через сухой фильтр и испаряют во взвешенной стеклянной или фарфоровой чашке при комнатной температуре. При наличии нитробензола остаются маслянистые желтоватые капли с сильным горькоминдальным запахом. Взвешивание чашки дает возможность судить о приблизительном количестве нитробензола.

Если капли нитробензола перенести затем в пробирку (например, с помощью органического растворителя), а пробирку по удалении органического растворителя запаять, она может быть представлена судебно-следственным органам вместе с актом судебнохимического исследования в качестве вещественного доказательства.

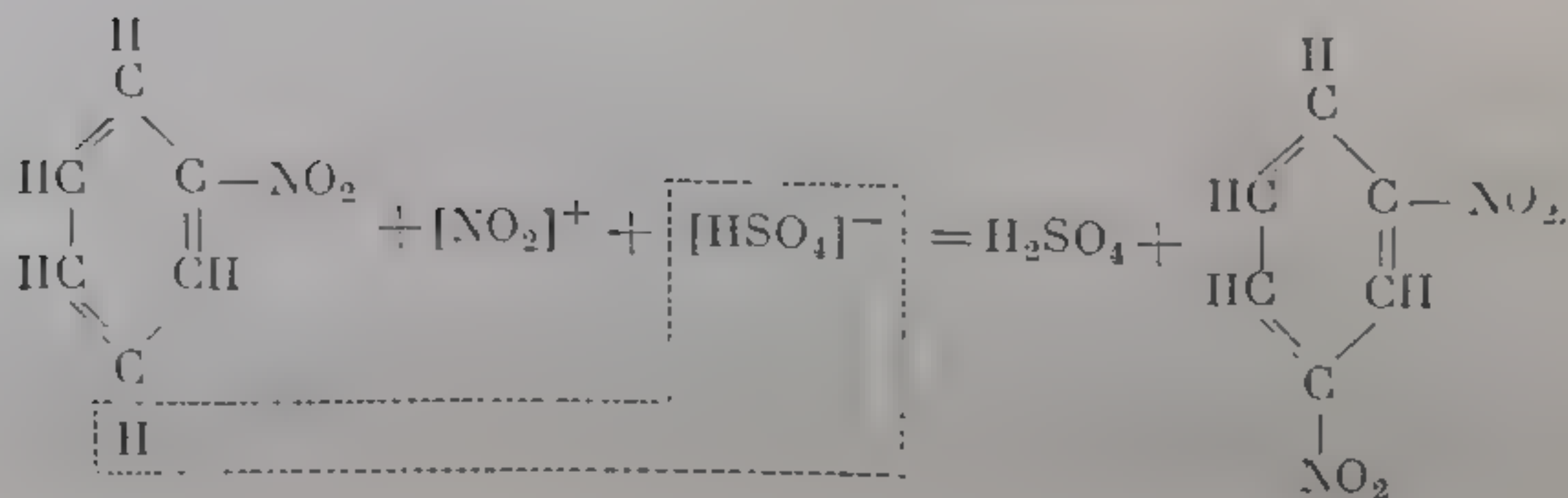
а) Перевод нитробензола в динитробензол. Остаток из чашечки при помощи нитрующей смеси (10% раствор сухого нитрата аммония в серной кислоте удельного веса 1,84) смывают в пробирку и оставляют в ней на 2 часа:



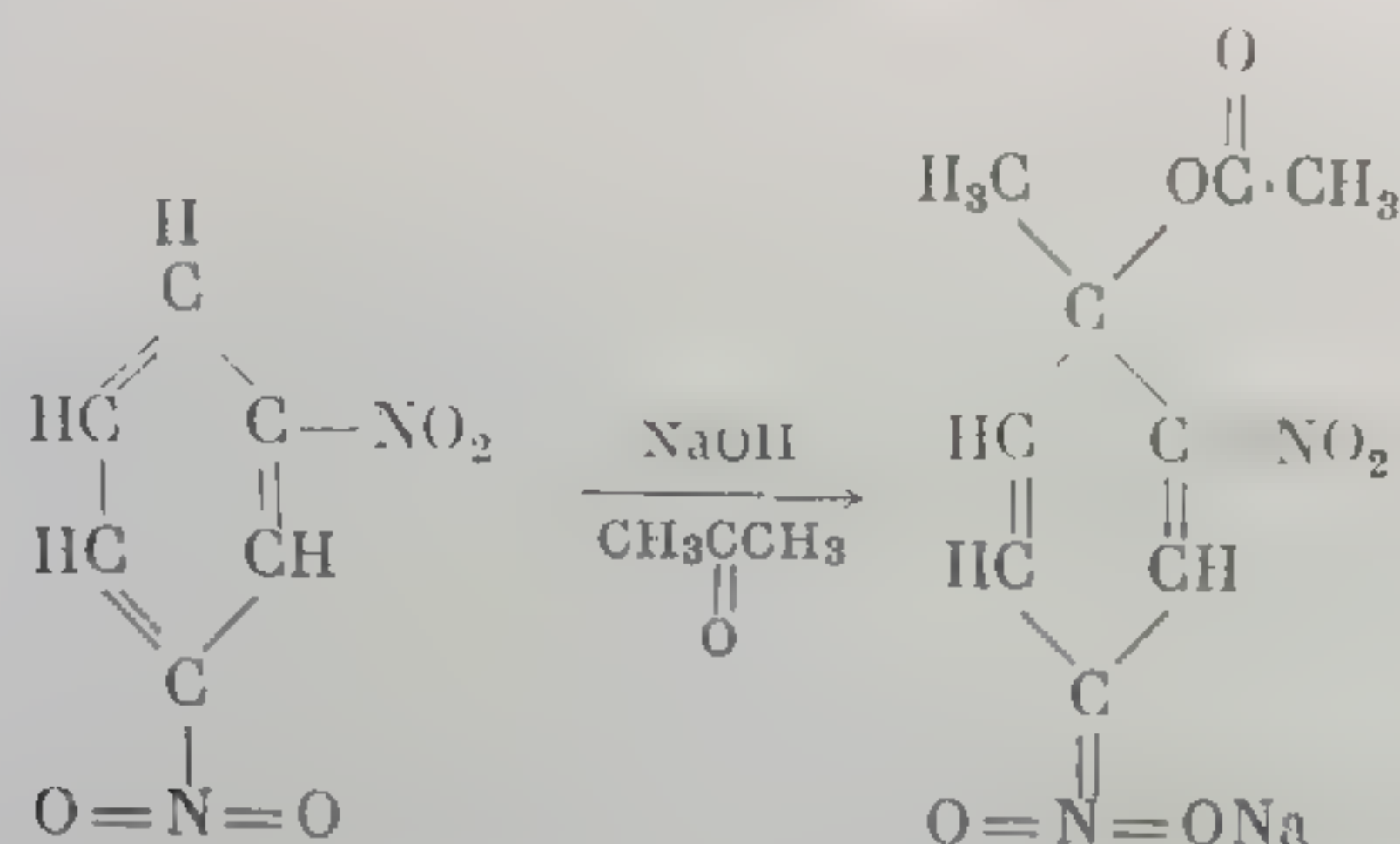
Нитросерная кислота



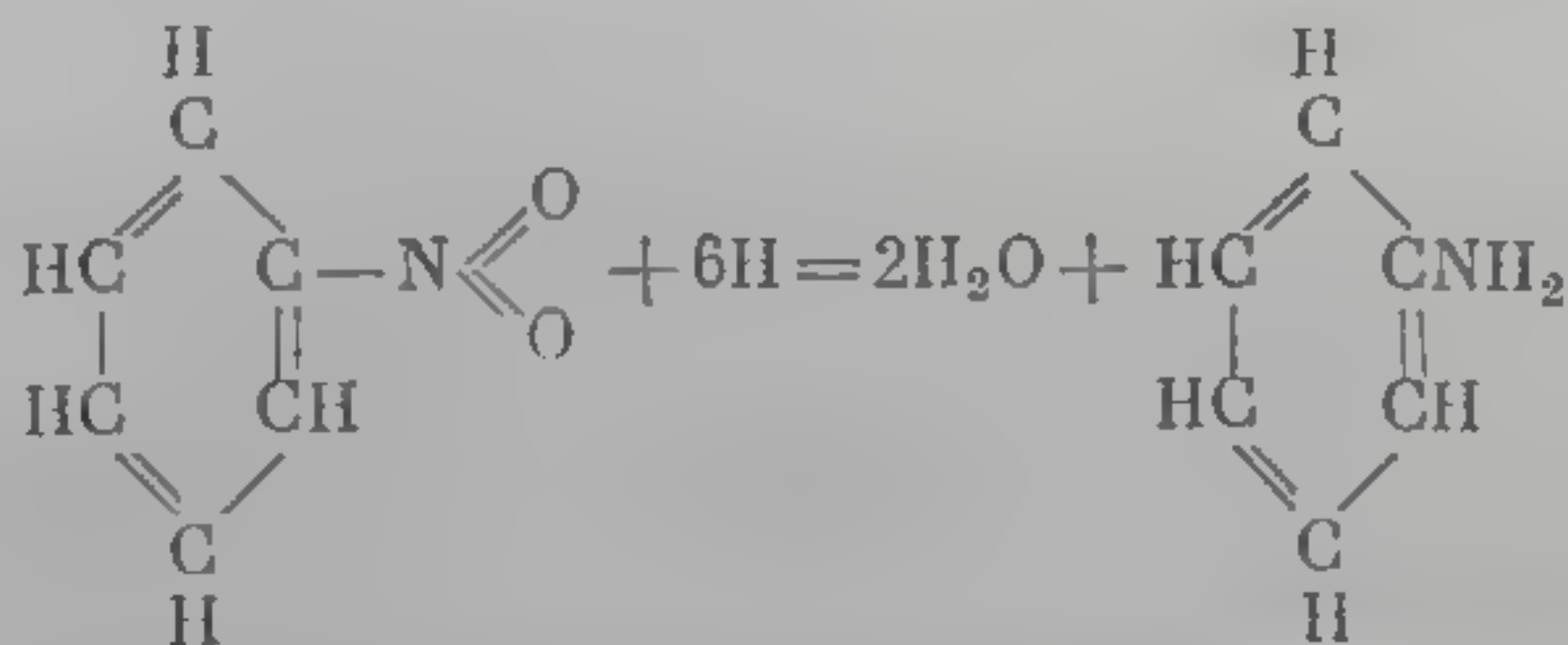
Нитроний



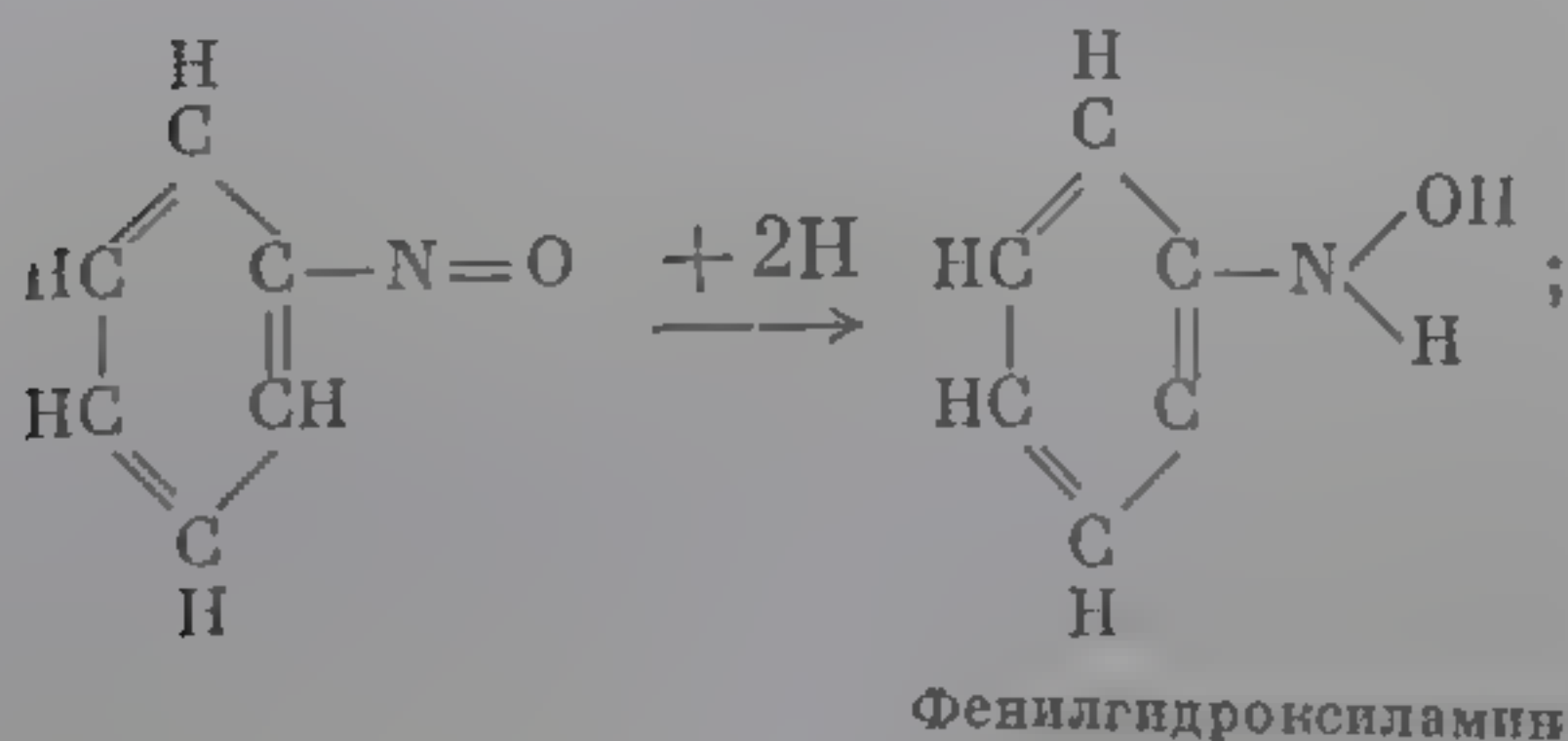
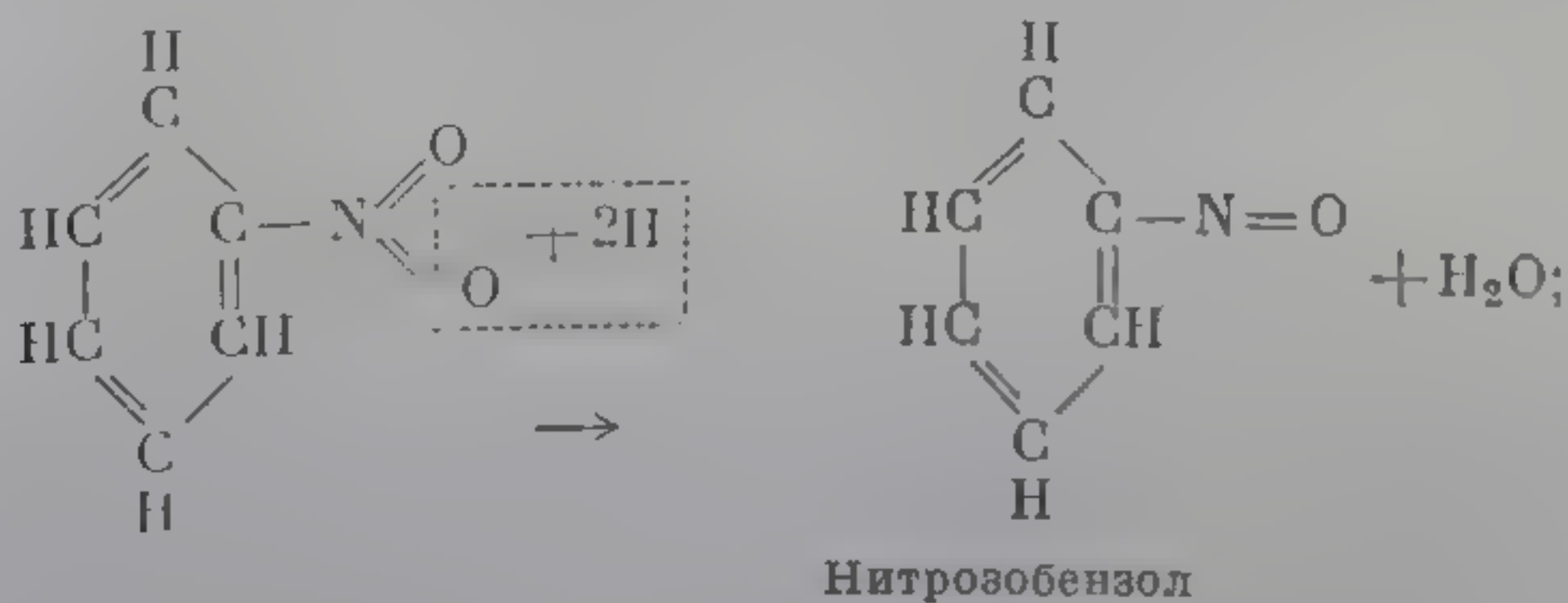
По истечении 2 часов продукт нитрования выливают в пятикратный объем дистиллированной воды, нейтрализуют водным аммиаком и вновь повторно извлекают эфиром. Эфирную вытяжку растворяют затем в небольшом количестве ацетона (от нескольких капель до нескольких миллилитров в зависимости от количества извлеченного вещества) и к раствору добавляют 2—4 капли 5% раствора едкого натра — получается фиолетовое окрашивание при достаточно больших количествах динитробензола тотчас, при малых количествах — спустя некоторое время (10—12 минут). Реакцией обнаруживается 0,5 мг $C_6H_5NO_2$ в исследуемой пробе (А. А. Васильева). Вероятный химизм реакции:

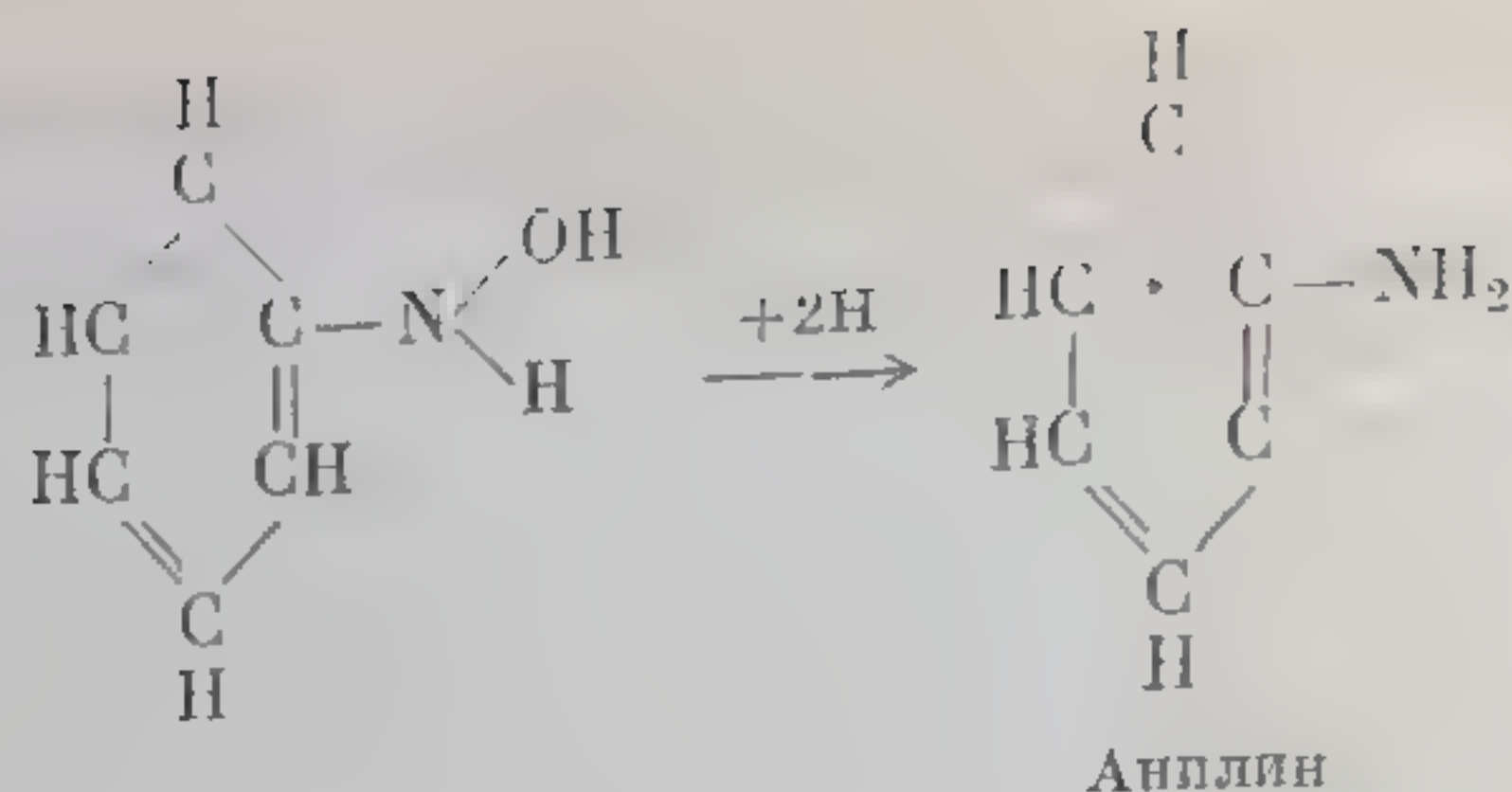


б) Восстановление нитробензола в анилин.
Остаток из чашечки смывают спиртом в колбочку или пробирку, прибавляют туда же концентрированной соляной кислоты и цинка (лучше в виде цинковой пыли) и оставляют до уничтожения запаха нитробензола:



Реакция идет во времени через ряд промежуточных стадий:



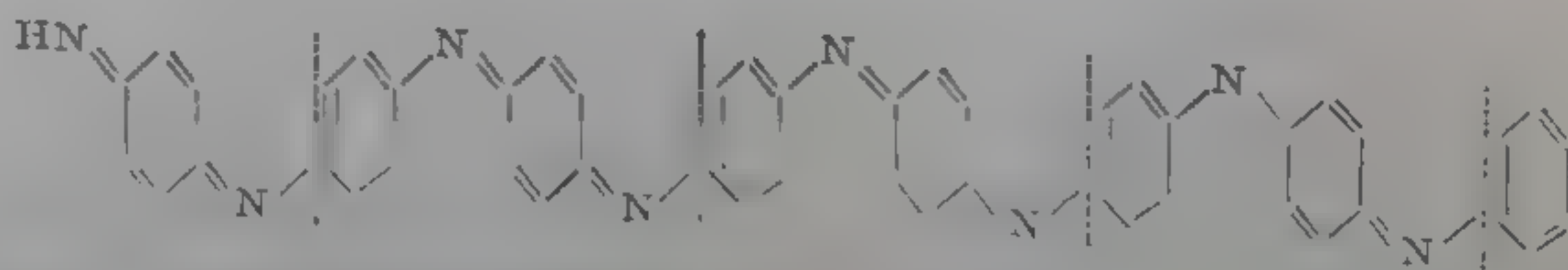


По охлаждении жидкость осторожно подщелачивают едким натром и извлекают эфиром, не забывая при этом, что щелочные жидкости особенно легко образуют эмульсии с эфиром. Эфир отделяют и испаряют при комнатной температуре. Остаток, представляющий собой маслянистые капли с запахом анилина, растворяют в нескольких миллилитрах или нескольких каплях воды (при больших количествах анилина получается эмульсия — анилин мало растворим в воде). С полученным раствором производят реакции на анилин. Предварительно эти реакции проделывают с первоначальным дистиллятом, чтобы быть уверенным в том, что анилин образовался из нитробензола, а не содержался в исследуемом объекте. Обнаруживается 0,4 мг нитробензола в пробе в случае применения реакции окисления анилина белильной известью (А. А. Васильева)

Качественное обнаружение анилина. 1. К 1—2 каплям дистиллята на фарфоровой пластинке прибавляют по каплям свежеприготовленный и профильтрованный раствор белильной извести: появляется фиолетово-красное окрашивание, переходящее в грязно-фиолетовое. При малых количествах анилина грязно-фиолетовое окрашивание может получиться сразу. При взбалтывании с эфиром, извлекающим красное вещество, водный раствор принимает синие-фиолетовое или синее окрашивание. Окрашивание обусловливается продуктами окисления анилина и позволяет обнаружить до 50 γ анилина в пробе (А. А. Васильева).

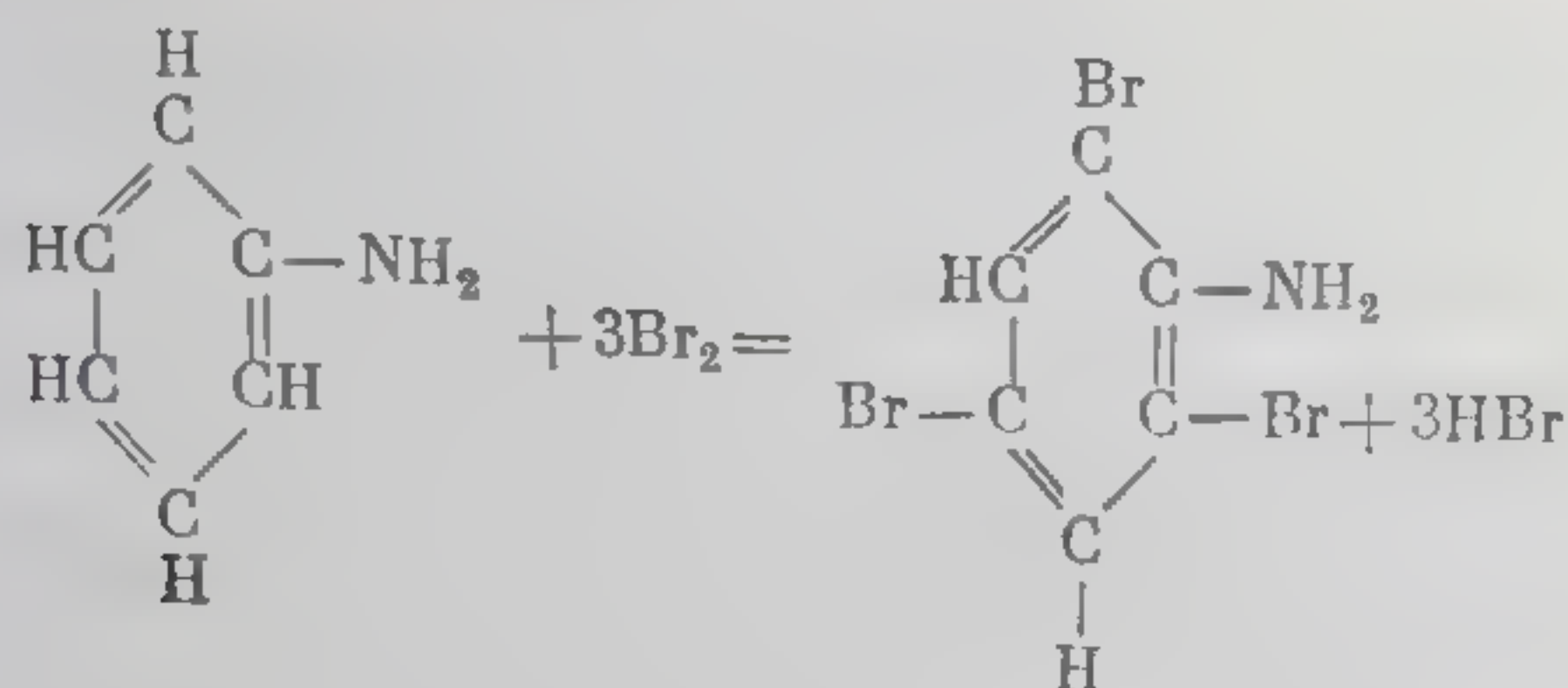
2. К одной капле дистиллята прибавляют разведенной серной кислоты и несколько капель раствора бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — постепенно наступает почернение вследствие образования анилинового черного красителя (смеси продуктов окисления анилина различной степени сложности)¹; иногда почернение сопровождается появлением зеленого или синего оттенка. Чувствительность реакции 50 γ в пробе (А. А. Васильева).

¹ При окислении анилина бихроматом калия с серной кислотой получается ряд продуктов окисления. Темно-зеленое окрашивание, образующееся вначале, связывают с образованием красителя — эмеральдина, затем образуется анилиновый черный. Промежуточные продукты окисления при образовании этих красителей конденсируются с образованием очень сложных соединений. Имеется предположение, что эмеральдин, например, содержит 8 бензольных ядер, 4 из которых имеют строение хинондииминов:



Строение анилинового черного еще сложнее.

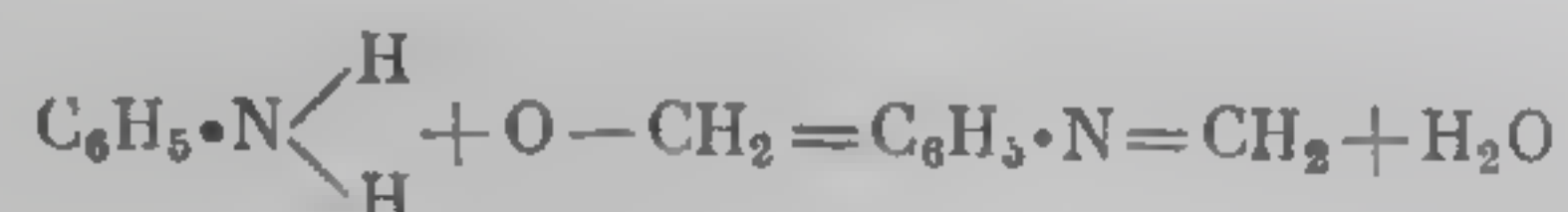
3. К 1 мл дистиллята прибавляют бромной воды (насыщенного раствора брома в воде) — появляется белый осадок триброманилина:



Реакция протекает количественно и лежит в основе количественного определения анилина и его производных.

Реакция очень чувствительная. Ею можно обнаружить 0,9 γ анилина в пробе (А. А. Васильева). Кроме анилина, осадки с бромной водой образуют фенолы, салициловая кислота и некоторые другие соединения, поэтому в судебной химии реакции образования триброманилина придается отрицательное значение.

4. К 1 мл дистиллята прибавляют равный объем формалина. Спустя некоторое время появляется белая муть или осадок полимера — продукта конденсации анилина и формальдегида:



5. Лучинка соснового дерева, смоченная соляной кислотой, получает от анилина желтое окрашивание (реакция на лигнин).

Реакция получения полимера (продукта конденсации анилина и формальдегида) и реакции на лигнин являются мало чувствительными, поэтому дают положительный результат лишь при большом количестве анилина.

Обнаружение нитробензола в воздухе производственных помещений основано на переводе его в динитробензол с последующим обнаружением и определением его, как это описано при бензоле, или на восстановлении в анилин.

Предельно допустимой концентрацией нитробензола в воздухе производственных помещений считают 0,005 мг/л.

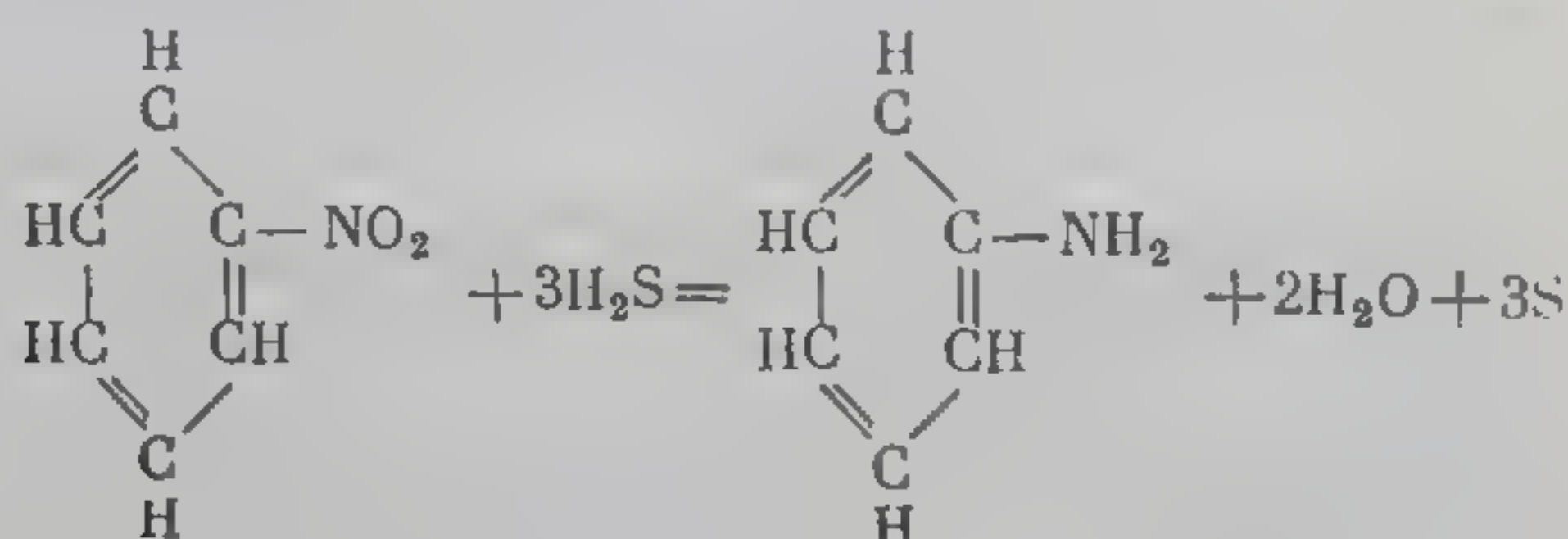
Токсикологическое значение нитробензола. Нитробензол — полупродукт при получении анилина из бензола. В качестве пахучего вещества нитробензол применяется под названием мирбановой эссенции, мирбанового масла или (неправильно) масла горьких миндалей в мыловаренной промышленности, в производстве сапужных кремов, в качестве растворителя для красок. Известны случаи преступного добавления спиртовых растворов нитробензола к конфетам и ликерам для придания им приятного горькоминдального запаха. Нитробензол ядовит, причем отравления им могут происходить как при вдыхании, так и при проникновении его через кожу. Имел место отравления нитробензолом, принятым через рот. В литературе описаны случаи отравления мирбановой эссенцией, содержащей раствор нитробензола в депатурированном спирте.

Незначительные количества нитробензола вызывают тошноту, рвоту, недомогание. От приема больших доз возникают явления со стороны нервной системы: атаксия, шатающаяся походка и др. Выдыхаемый воздух имеет запах нитробензола, кожа отравленного приобретает синеватый серый цвет, что обусловлено образованием метгемоглобина в крови. Смертельная доза нитробензола для человека неизвестна. В литературе указывается, что смерть может наступить даже от 2 капель нитробензола.

При вскрытии трупов отравленных характерным является долго сохраняющийся запах нитробензола, напоминающий запах синильной кислоты. При отравлениях синильной кислотой этот запах после вскрытия брюшной полости быстро исчезает. Окраска крови и органов шоколадная. Кровь вязкая, долго не свертывается. Наблюдается вензная гиперемия всех органов.

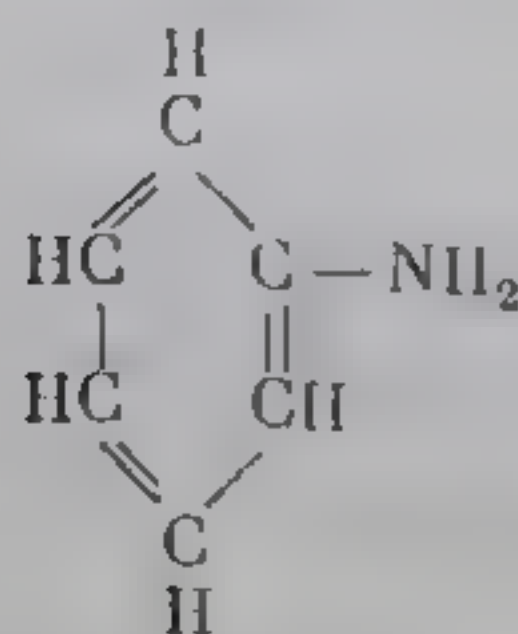
Нитробензол, введенный в организм, выделяется из него медленно. Частично это выделение идет через легкие (запах горького миндаля изо рта держится несколько дней). Моча отравленных содержит пара-аминофенол в виде парного соединения с серной кислотой.

В органах трупа нитробензол исчезает довольно быстро, восстанавливаясь сероводородом, образующимся при гниении:



§ 9. АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

Анилин (Anilinum)



Анилин—маслянистая жидкость, почти бесцветная в чистом состоянии, но быстро темнеющая в результате окисления под влиянием кислорода воздуха на свету. Удельный вес 1,025. Температура кипения 184°. В воде при температуре 20° растворяется 3,4% анилина. Анилин легко растворим в спирте, эфире, ацетоне, сероуглекислоте, жирах. Водные растворы анилина обнаруживают очень слабую щелочную реакцию. Константа диссоциации анилина $3,82 \cdot 10^{-10}$. С кислотами дает соли.

В техническом анилине находятся и его гомологи — толуидины $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array}$. Они ядовитее анилина и дают общие с ним реакции.

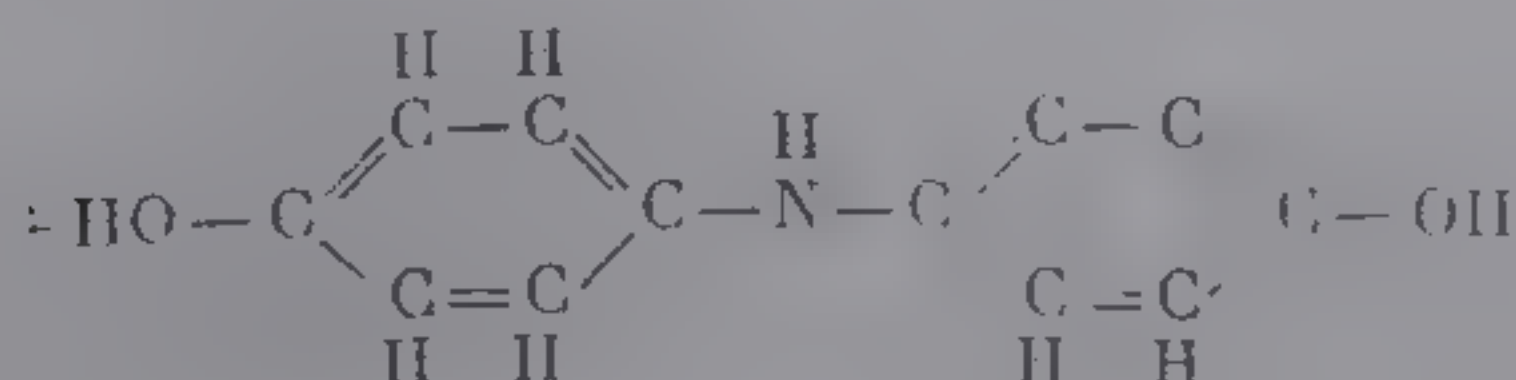
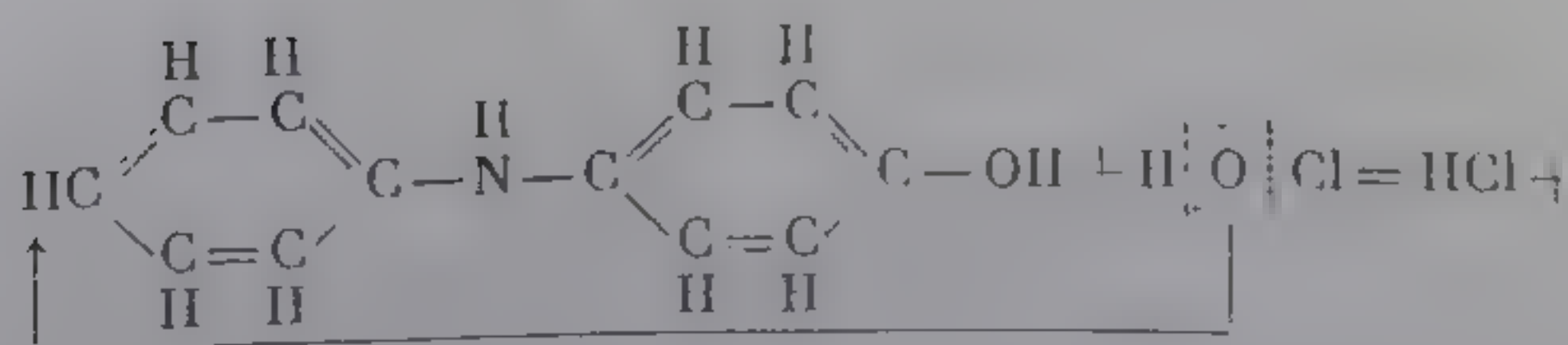
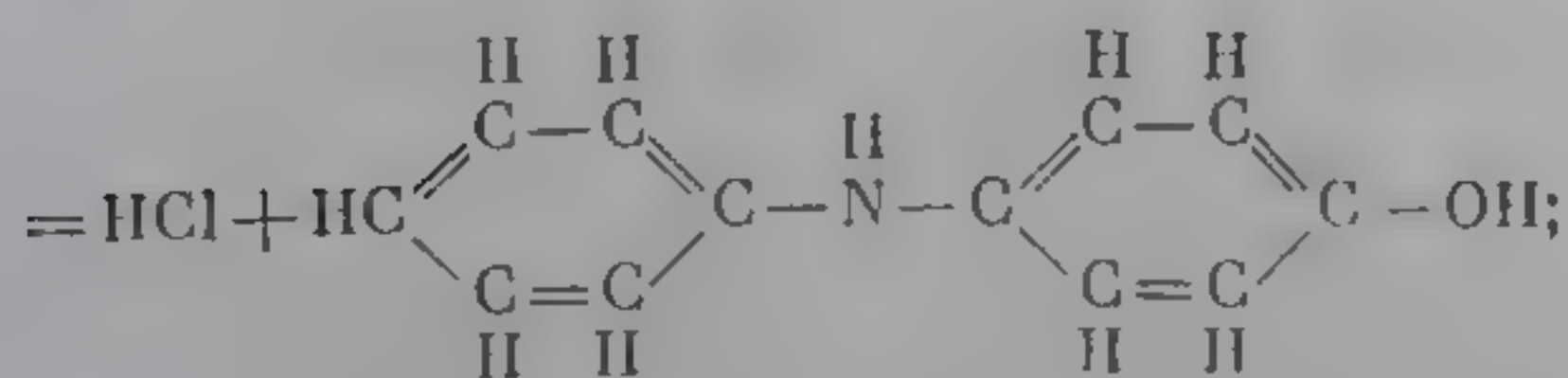
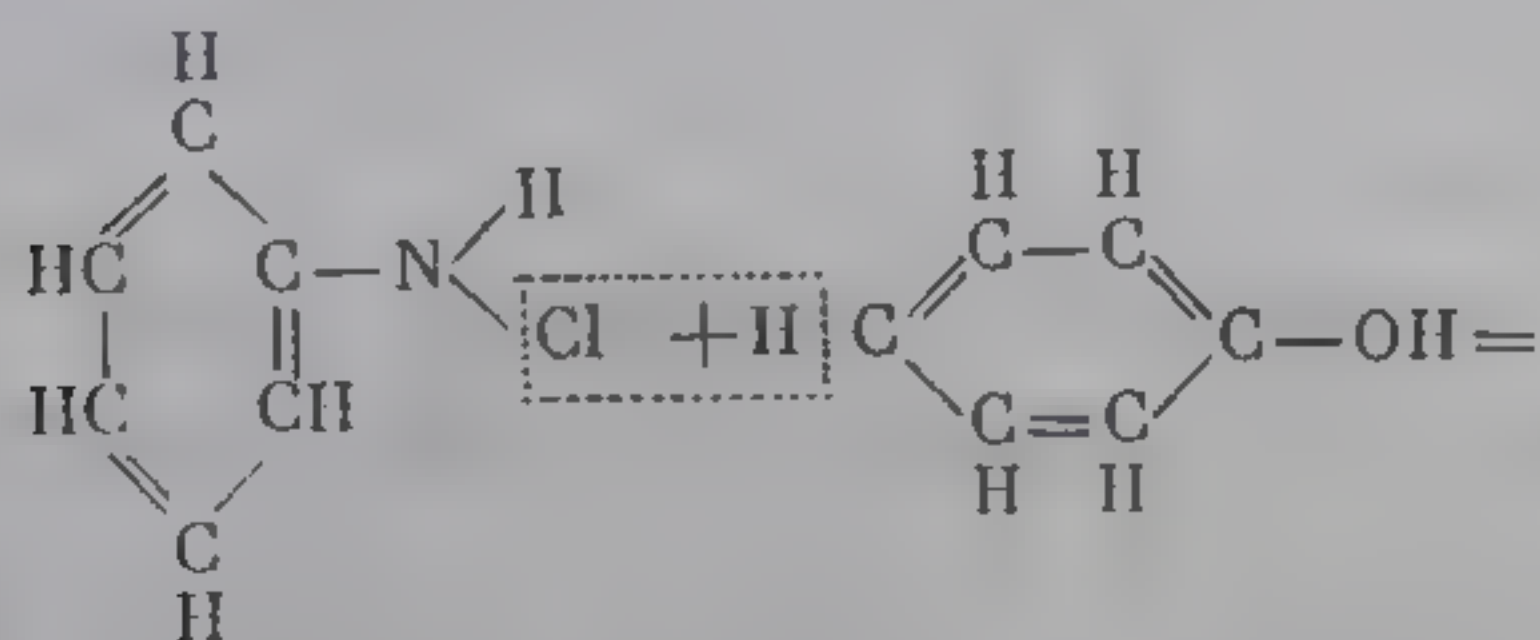
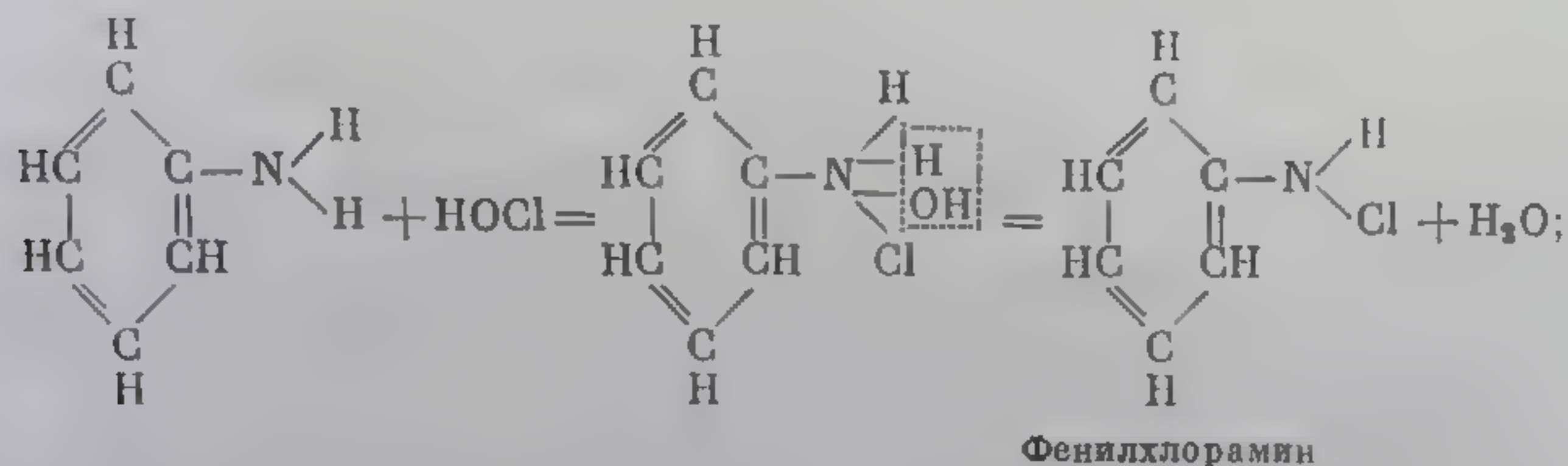
Исследования на анилин не обязательны в общем ходе судебнохимического анализа и производятся только при соответствующих запросах или направляющих материалах дела.

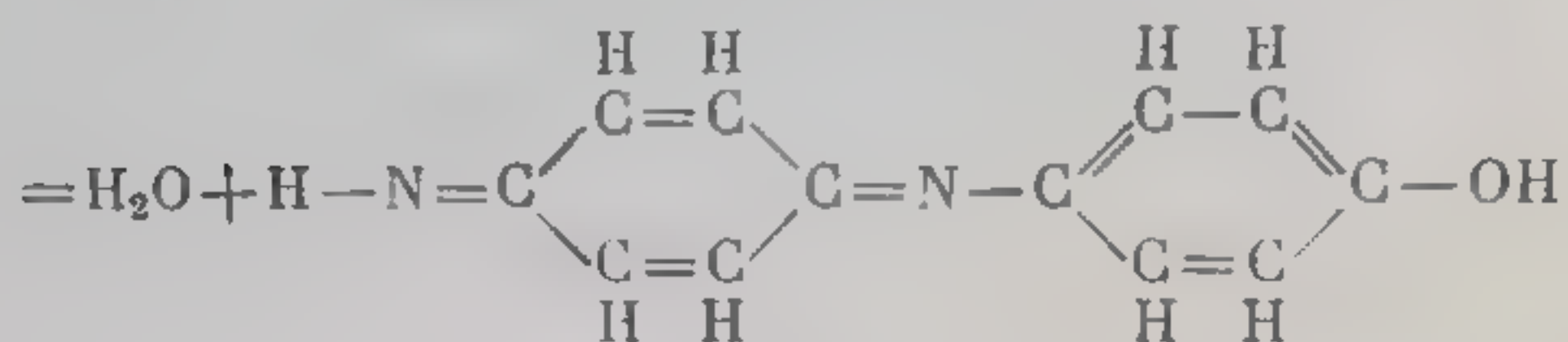
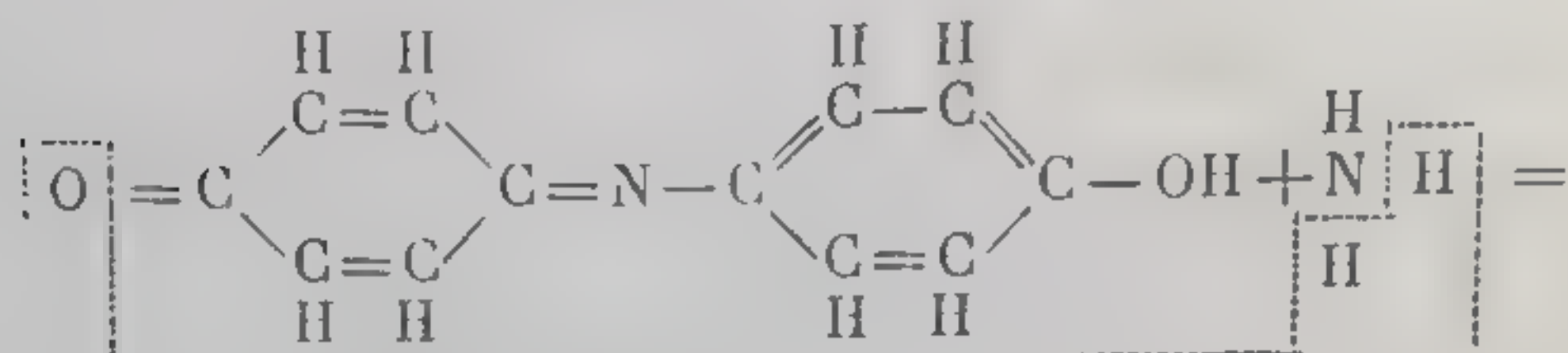
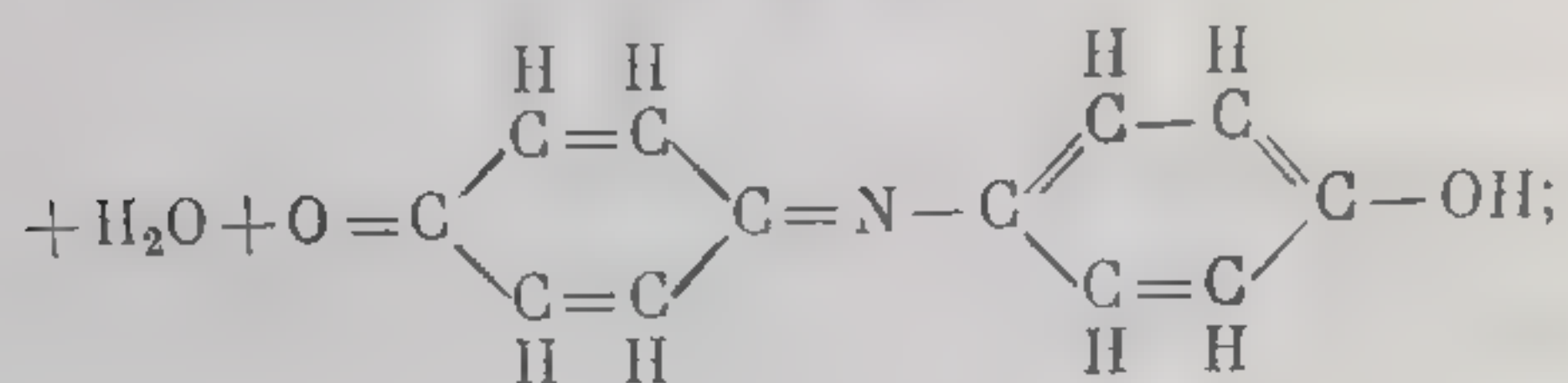
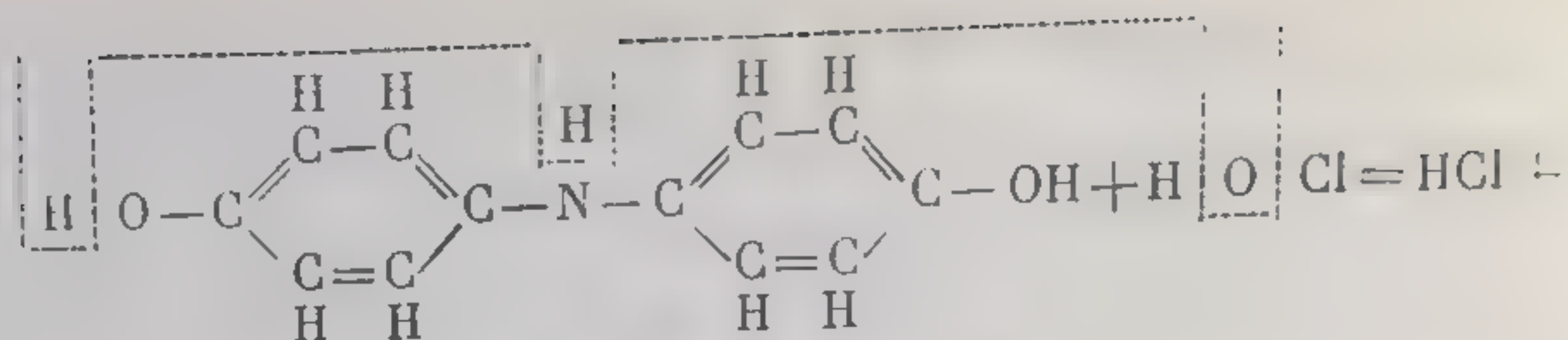
Изолирование анилина. Изолирование производится перегонкой с водяным паром. Наименьшие количества анилина, которые можно изолировать этим путем из биоматериала, составляют 4-5 мг на 100 г объекта исследования (А. А. Васильева).

Качественное обнаружение анилина в дистиллятах после перегонки с водяным паром описано выше.

Для определения анилина в воздухе производственных предприятий отбирают пробу воздуха, для чего последний пропускают через последовательно соединенные поглотительные приборы с 0,01 н. серной кислотой или отбирают в эвакуированную бутылку, из которой анилин переводят в раствор с помощью 0,01 н. серной кислоты.

Последующее определение анилина основано на реакции образования индофенола $\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$, щелочная соль которого окрашена в синий цвет. С небольшими количествами анилина при взаимодействии его с хлорамином и фенолом образуется голубое окрашивание той или иной интенсивности. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации анилина и дает возможность определить его колориметрически.



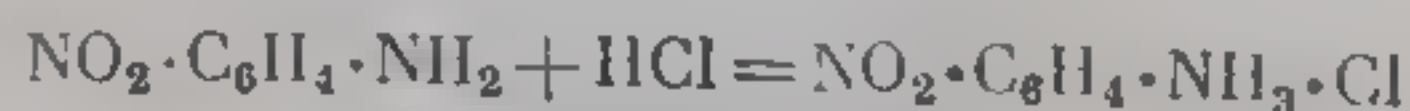


Индофенол

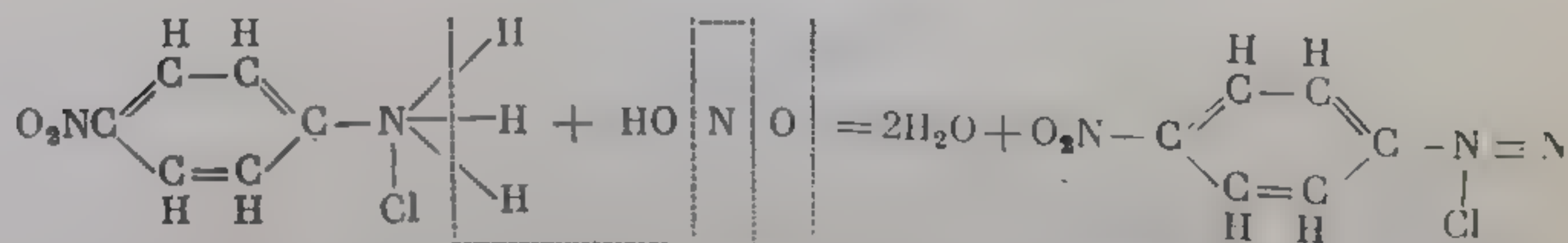
Предельно допустимой концентрацией анилина в воздухе является 0,005 мг/л.

Метод перевода анилина в индофенол позволяет определить 0,001 мг его в колориметрируемом объеме. Определению мешают пара-фенилендиамин, толуидины, пара-анизидин и аммиак.

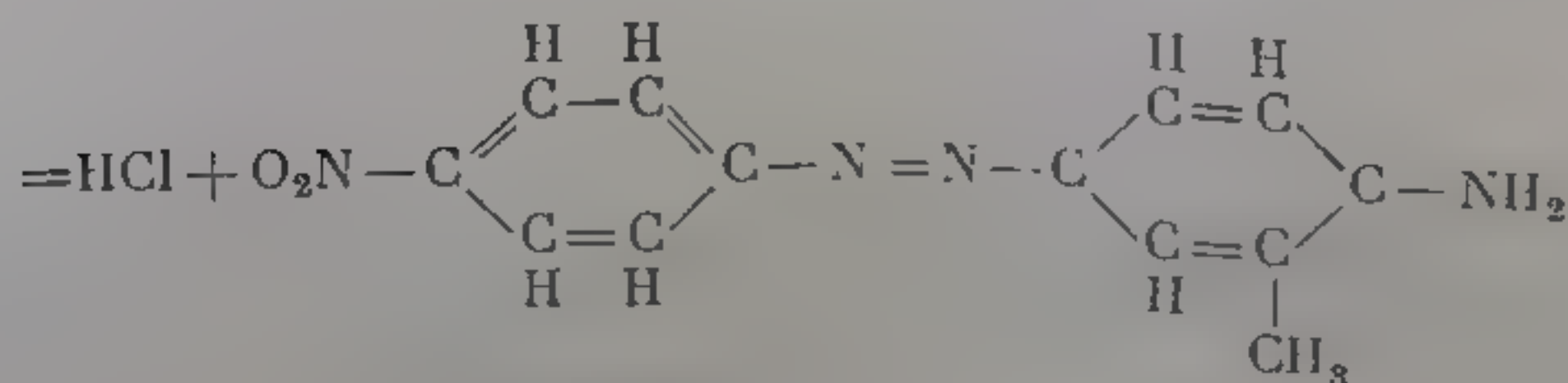
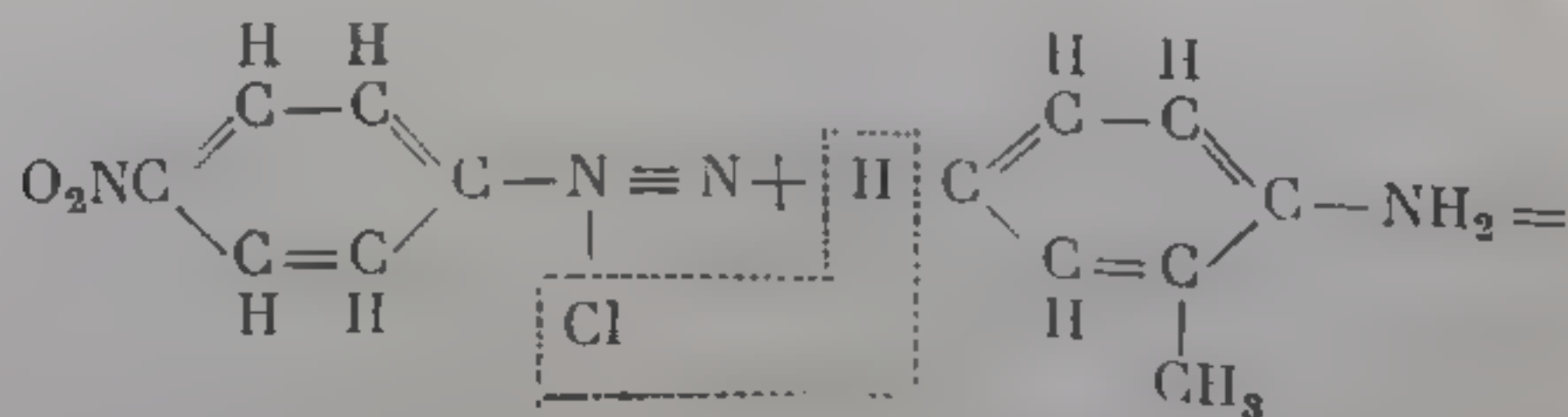
Для обнаружения и определения некоторых производных анилина (орто- и паратолуидины, мета- и пара-ксилидины, диметиланилин, диэтиланилин и некоторые другие) в воздухе производственных помещений применяются методы, в основе которых лежит реакция образования азокрасителей. Например:



Пара-нитроанилин



Соль диазония



Азокраситель

Для количественного определения сравнительно больших количеств анилина возможно использование реакции образования триброманилина и определение анилина весовым путем в виде триброманилина или объемным путем по избытку брома после взаимодействия его с анилином.

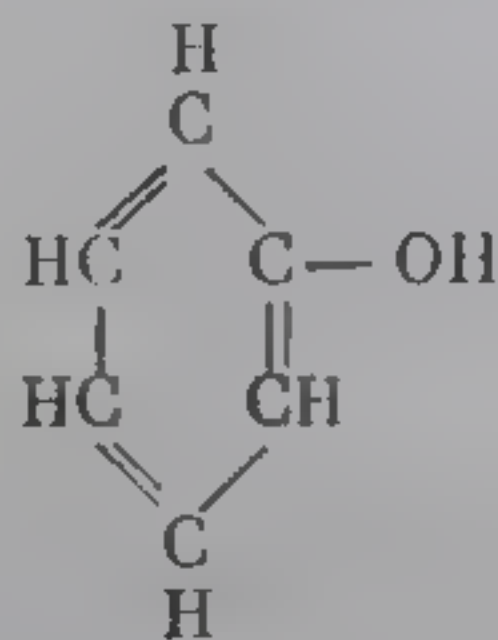
Токсикологическое значение анилина. Анилин и некоторые его производные имеют широкое применение в производстве анилиновых красителей, в текстильной промышленности (при крашении черным анилином), в производстве ряда лекарственных препаратов, искусственных смол, цветных карандашей, в производстве ускорителей для вулканизации каучука. Получаются анилин и некоторые его производные восстановлением нитросоединений (реакция открыта Н. Н. Зининым). Отравления возможны как путем вдыхания, так и особенно при попадании жидкого анилина на кожу, даже на кожу неповрежденную, через которую он легко всасывается. После приемов алкоголя чувствительность к анилину повышается¹. Анилин оказывает парализующее действие на сосудистую и нервную системы. В крови при отравлении анилином образуется метгемоглобин.

Смертельных отравлений путем приема анилина внутрь у нас в СССР не описано. Смертельная доза анилина при введении через рот не установлена, приблизительно она равна 20 г. Смерть наступает при явлениях паралича центральной нервной системы (клонические и тонические судороги). Патологоанатомическая картина: резко синюшное окрашивание кожи и серо-фиолетовый цвет трупных пятен. Многочисленные кровоизлияния во внутренних органах, слизистая желудка набухшая, гиперемированная. Вены в паралитическом состоянии, переполнены темной кровью без сгустков. Канальцы почек закупорены гемоглобином. Дегенеративные изменения в паренхиматозных органах, главным образом в почках.

При жизни отравленного анилин выводится частично органами дыхания в неизмененном виде, частично окисляется в пара-аминофенол и выводится мочой в виде парного соединения с серной кислотой.

§ 10. ОДНОАТОМНЫЕ ФЕНОЛЫ

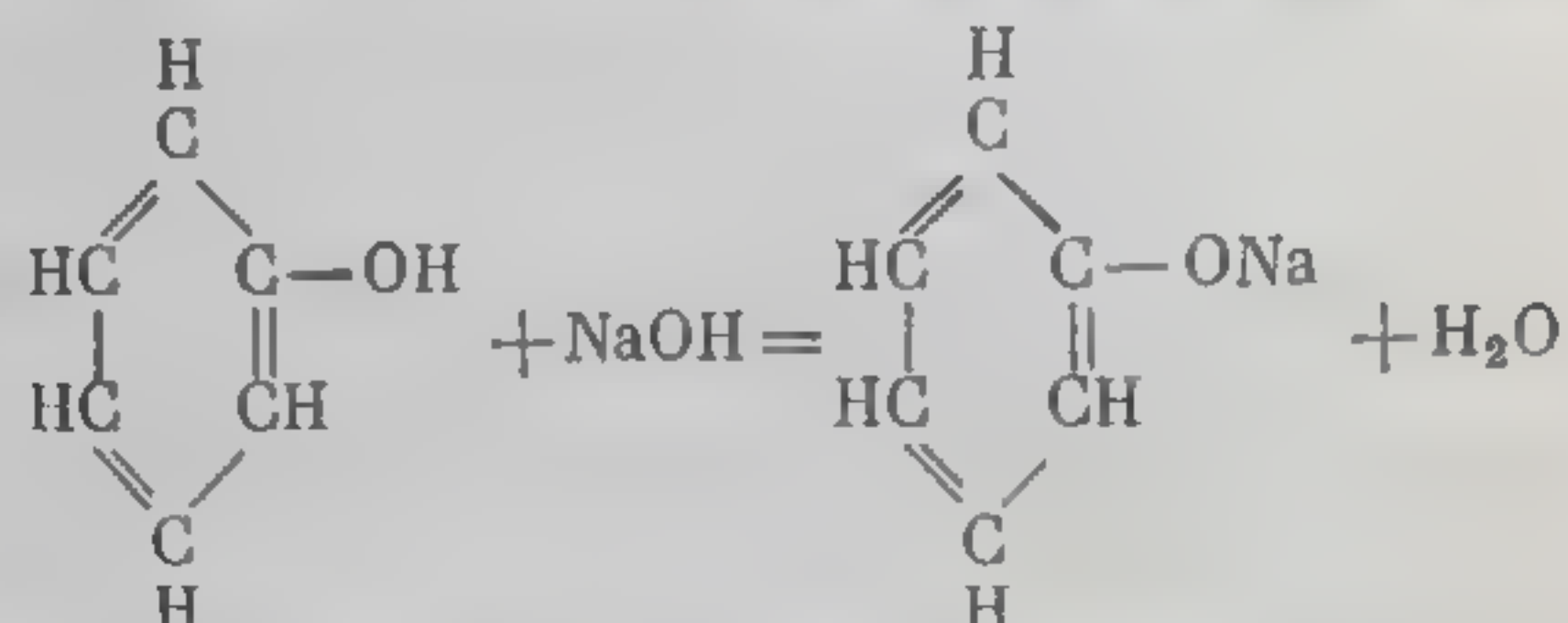
1. Фенол (Phenolum. Acidum carbolicum)



¹ Случай отравления анилином, закончившийся выздоровлением, описывает А. Л. Гурко-Омелянский (Гигиена труда, 1928, № 5, стр. 101—102). Рабочие в течение 1½ часов перекачивали анилиновое масло. Об опасности отравления они предупреждены не были. Полушубок одного из рабочих был в нескольких местах облит анилиновым маслом. Рабочий не снимал верхнюю одежду до вечера, а на ночь положил полушубок себе под голову. Утром у него появилась слабость, одышка, головная боль. Температура 35,8°. Кожа лица пепельно-серого цвета. Губы, язык и десны синие. Верхние и нижние конечности темного серо-синего цвета. Пульс замедлен, слабого наполнения. Дыхание поверхностное, тоны сердца глухие, в легких изменений нет. После оказания медицинской помощи рабочий на 3-й день выздоровел.

Чистый фенол представляет собой твердое кристаллическое вещество, плохо растворимое в воде (при 20° растворимость 1:15), с характерным запахом. На воздухе фенол быстро розовеет и краснеет вследствие окисления. Фенол хорошо растворяется в хлороформе, этиловом эфире и маслах.

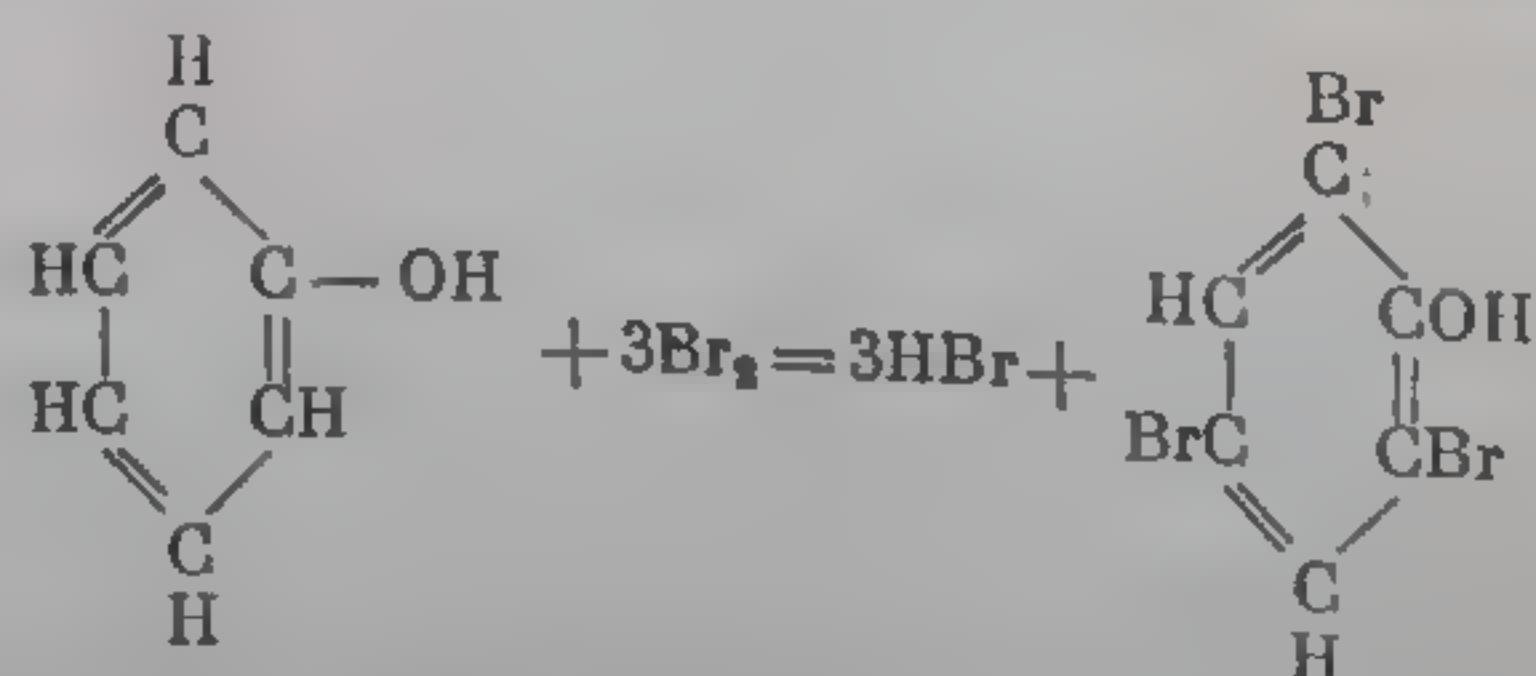
Границей обнаружения фенола (по реакции образования трибромфенола) после перегонки с водяным паром является 50—55 мг на 100 г биоматериала (А. А. Васильева). При больших количествах фенола при насыщении им дистиллята ощущается его характерный запах и заметна молочновидная муть и даже бесцветные или красноватые капли, растворяющиеся от добавления раствора едкого натра с образованием фенолята.



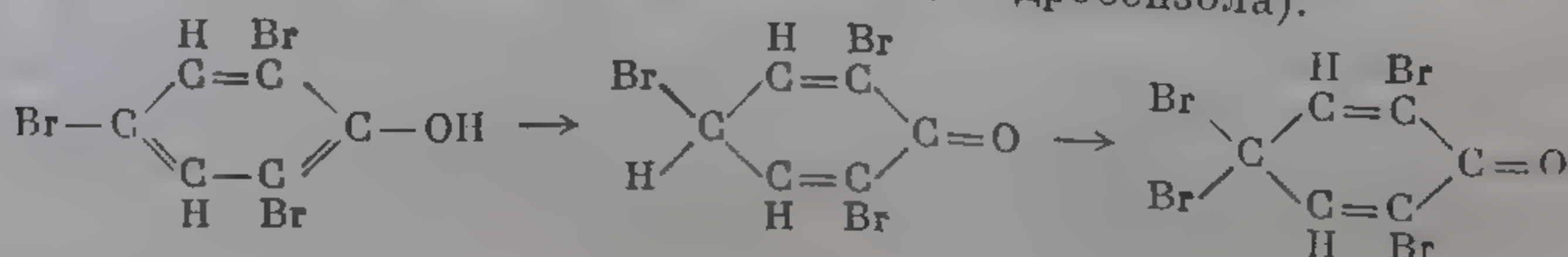
Исследование дистиллята на наличие фенола обязательно при полном судебнохимическом анализе.

Качественное обнаружение фенолов. а) В дистилляте от перегонки с водяным паром. Чаще при малых количествах фенола, когда нет указанных выше признаков (самое большее запах), нейтрализовав летучие кислоты бикарбонатом натрия (фенолы не реагируют с карбонатами щелочей), производят повторное извлечение малыми порциями эфира. Извлечение имеет целью не только повышение концентрации фенола в растворе, но и освобождение дистиллята от кислот, особенно от молочной кислоты и винного спирта, мешающих реакции обнаружения фенолов с хлоридом окисного железа. Эфирную вытяжку для осушки фильтруют через маленький фильтр и эфир испаряют при комнатной температуре. Остаток в виде маслянистых капель с резким запахом фенола растворяют в возможно малом количестве воды (2—3 капли); при большем количестве остатка берется большее количество воды. С раствором проводятся следующие реакции:

1. К раствору прибавляют бромной воды (насыщенного раствора брома): появляется белый осадок или муть трибромфенола (характерные кристаллы под микроскопом). При микроскопическом исследовании сравнивают с препаратом, полученным из приготовленного разведенного раствора фенола.

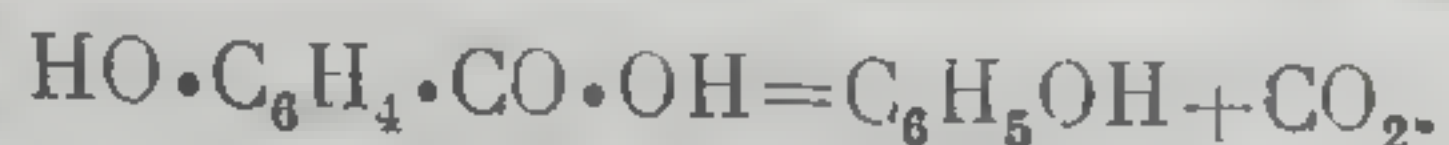


При большом избытке брома бромирование идет дальше с переходом енольной формы фенола (такой переход часто наблюдается при реакциях фенолов) в кетоформу (производное дигидробензола):

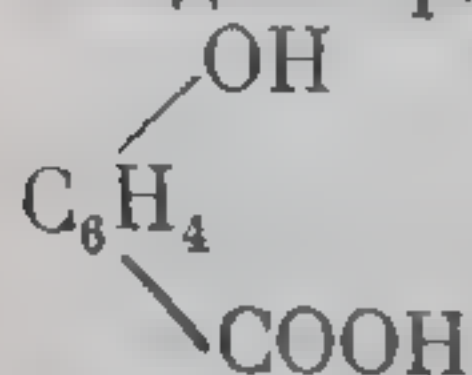


Еще при концентрации 1 : 50 000 при продолжительном стоянии выделяется микрокристаллический осадок.

Реакция чрезвычайно чувствительна: этим ограничивается ее судебнохимическое значение вследствие того, что некоторое количество фенола и главным образом его гомолога пара-крезола $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ образуется в кишечнике из белка под влиянием бактерий и в еще большей степени — при гниении трупа. Фенол образуется, например, из аминокислоты тирозина $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, входящего в состав белковых тел. В бензольном кольце боковая цепь $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ окисляется, превращаясь в карбоксил; последнее соединение под влиянием фермента бактерий (карбоксилазы) разлагается и дает фенол:



Осадок трибромпроизводного, кроме фенола, дают салициловая кислота

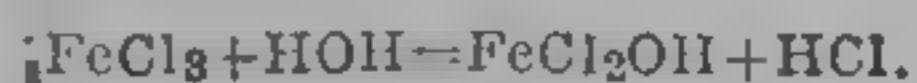


и анилин, поэтому реакции образования трибромфенола

в судебной химии придается большое значение только для доказательства отсутствия фенолов, при ее отрицательном результате. При таком ходе обнаружения, при подщелачивании дистиллята бикарбонатом натрия салициловая кислота, переходя в соль, не извлекается эфиром и не может мешать обнаружению фенола.

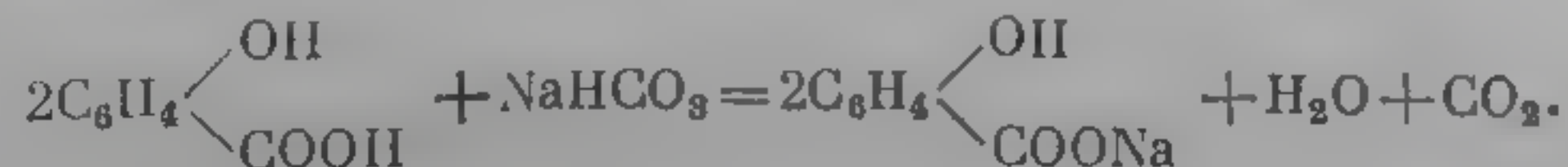
2. К раствору прибавляют 1—2 капли свежеприготовленного 5% раствора хлорида окисного железа — появляется синее или сине-фиолетовое окрашивание. Реакция является специфичной для фенольного гидроксила.

Хлорид окисного железа, как и все соли тяжелых металлов, подвергается под влиянием воды гидролизу, причем основная соль остается в растворе в виде коллоидального раствора (и даже суспензии):



Гидролиз возрастает со временем и старые растворы хлорида окисного железа могут совершенно не давать реакции с фенолами (действие кислоты) даже при значительной их концентрации.

Окрашивание исчезает от кислот, избытка воды и винного спирта. Последнее отличает фенол от салициловой кислоты, дающей ту же реакцию на фенольный гидроксил и летучей с водяным паром. Для отличия фенола от салициловой кислоты фильтрат перед извлечением эфиром нейтрализуют, как указано выше, бикарбонатом натрия, переводящим салициловую кислоту в соль, не извлекаемую эфиром:



Реакция с хлоридом окисного железа для фенола менее чувствительна (1 : 1000), чем реакция с бромом, но это придает ей судебнохимическое значение, так как количества фенолов, образующихся в трупе вследствие гниения, не достигают, как правило, указанной концентрации.

б) Обнаружение и количественное определение фенолов в воздухе производственных помещений. Для этого пользуются такими чувствительными реакциями, как реакция с реактивом Миллона (раствор нитрата закисной окисной ртути в азотной кислоте) или реакций образования азокрасителей. Реактив Миллона дает с разбавленными водными растворами фенола розовое окрашивание с различной степенью интенсивности, которое при содержании до 0,1 мг возможно колориметрировать. Реакция очень чувствительна. Окрашивание наступает еще при разведении 1:100 000 (особенно при нагревании).

К исследованию биоматериалов (внутренние органы трупов, моча) такие чувствительные реакции неприменимы вследствие их высокой чувствительности и наличия в объектах исследования фенолов и крезолов—продуктов разложения белковых тел под влиянием тех или иных процессов.

Количественное определение фенолов в биоматериале. Для количественного определения перегонку производят до тех пор, пока качественные реакции (с бромной водой) не покажут отсутствия фенола.

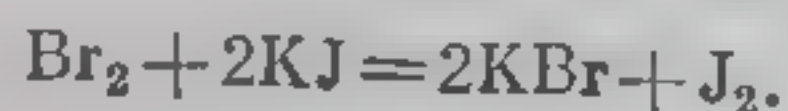
1. При достаточном количестве фенола, о чем можно судить по результатам качественных реакций, может быть произведено весовое определение его. Для этого к дистилляту или определенной части его прибавляют, избегая большого избытка брома, бромной воды до исчезающего желтого окрашивания. Осадок отфильтровывают через взвешенный тигель Гуча или тигель с пористым дном, промывают водой и сушат до постоянного веса в вакууме или при 90° в сушильном шкафу.

Количество трибромфенола, умноженное на 0,2839, дает количество фенола. При этой реакции образуется, кроме трибромфенола, незначительное количество фенолтетрабромидов $C_6H_2 \cdot Br_4 \cdot O$, но, принимая во внимание условность всего определения фенола (при судебнохимическом анализе), с этой ошибкой можно не считаться. Количества фенолов, образующихся при гниении при сравнительно больших количествах находимого фенола, составляют ничтожную его часть и не оказывают большого влияния на получаемые результаты.

2. При малых количествах фенола возможно лишь объемное определение. Для этого дистиллят подвергают очистке: подщелачивают бикарбонатом натрия и извлекают эфиром. Эфир испаряют, остаток растворяют в дистиллированной воде и к жидкости или определенной ее части прибавляют разведенной бромной воды с определенным содержанием брома до сохраняющегося желтого окрашивания:

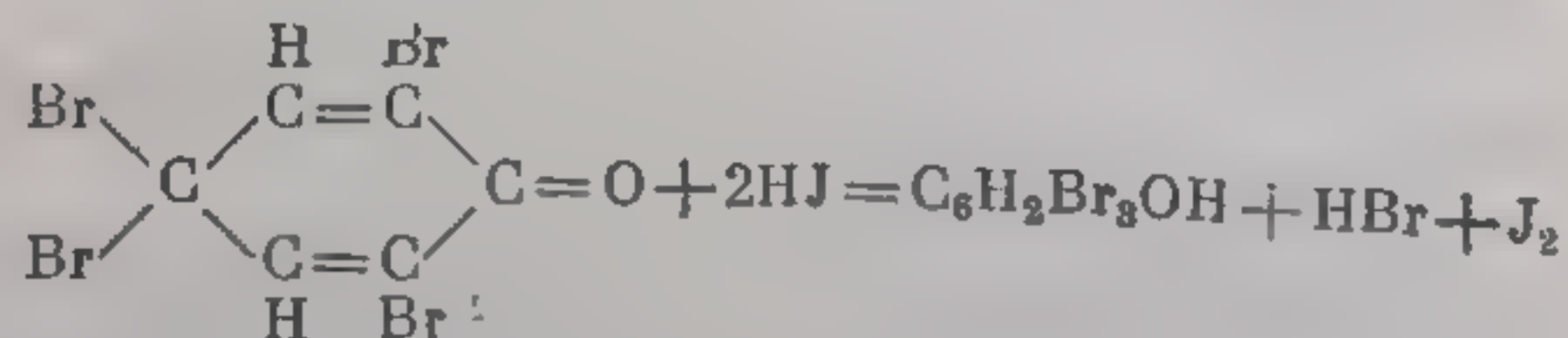


Спустя четверть часа прибавляют 10% раствор йодида калия. Оставшийся бром вытесняет йод:



Йод оттитровывается 0,1 н. или 0,01 н. раствором тиосульфата натрия.

Фенолтетрабромид (точнее — тетрабромкетодигидробензол), который может образоваться при титровании вследствие избытка брома при добавлении раствора йода в йодиде калия, переходит в трибромфенол:



Вместо свободного брома удобнее брать смесь бромид-бромата ($5 KBr + KBrO_3$), выделяющую бром при подкислении¹. Слепым опытом (без добавления дистиллята) устанавливают титр бромной воды, а также подкисленной смеси бромид-бромата.

¹ Приготавливают 0,01 н. раствор KBr и 0,01 н. раствор $KBrO_3$ (навески приблизительно), титр смеси устанавливают по подкислению (выделению брома): на 50 мл смеси бромидбромата (бромистого и бромноватокислого калия) берут 25 мл 10% серной кислоты и оставляют на четверть часа (в склянке или колбе с притертой пробкой).

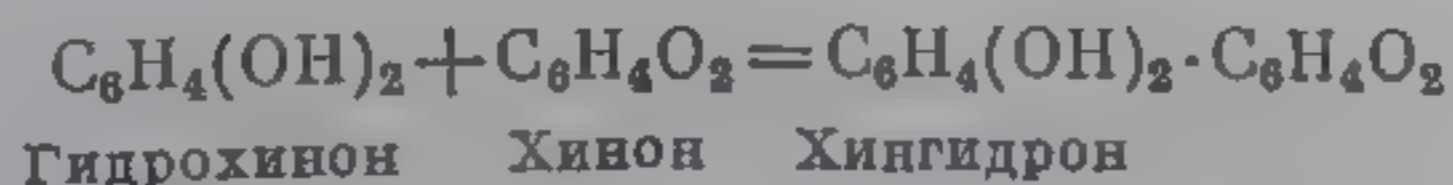
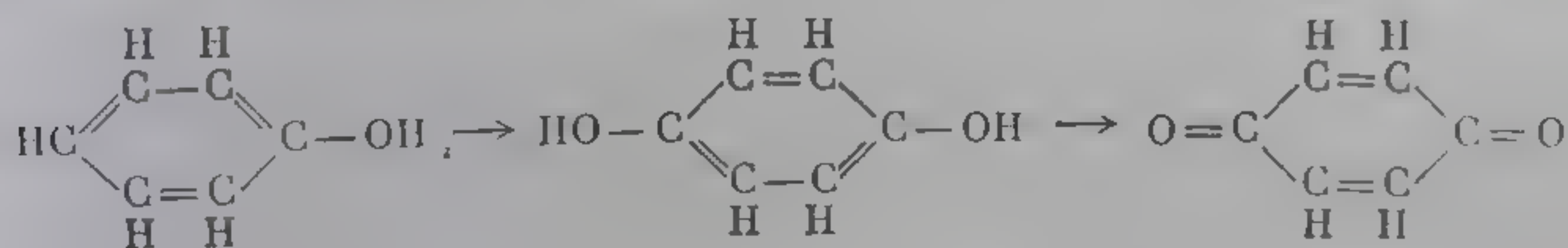
Токсикологическое значение. Фенолы имеют применение при изготовлении искусственных смол конденсацией фенола с альдегидом. Они являются исходным продуктом для синтеза некоторых органических красителей, салициловой кислоты, пикриновой кислоты, применяются для дезинсекции и дезинфекции. Одноатомные фенолы, в частности карболовая кислота, фигурируют в качестве яда. Изредка имеют место умышленные отравления ею, встречаются отравления и в результате смешения ее с другими веществами.

Широкое применение фенолов в производстве пластических масс, попадание их в воздух при недостаточной вентиляции могут привести к промышленным отравлениям. При приемах фенола внутрь он быстро всасывается, поэтому отравление им протекает бурно. Наблюдаются жжение и боль на протяжении пищеварительного тракта, рвота беловатыми хлопьевидными массами, понос, иногда с примесью крови, появляется запах фенола изо рта и от рвотных масс. Моча больного, отравленного фенолом, имеет оливковый или черно-оливковый цвет.

Смертельной дозой фенола считают 10 г. Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,005 мг/л. При вскрытии трупов отравленных фенолом иногда ощущается запах фенола, слизистая рта, пищевода и желудка покрыта молочно-мутными пятнами, жесткими на ощупь. Отмечаются белковое, а затем жировое перерождение паренхиматозных органов, мелкие кровоизлияния на внутренних органах и в мозгу.

При отравлении фенолами¹ организм борется с введенным фенолом, выводя его с мочой в виде соли сернокислого эфира $C_6H_5 \cdot SO_4K$, что при последующей затем смерти может повести к ненахождению фенола. Кроме образования $C_6H_5 \cdot SO_4K$, фенол выделяется с мочой в виде парного соединения с глюкуроновой кислотой (моча обладает левым вращением плоскости поляризации света и не восстанавливает гидрата окиси меди).

Далее фенол окисляется организмом в двухатомные фенолы (орто- и пара-соединения). Один из них — гидрохинон, окисляясь отчасти в хинон, дает с последним молекулярное сочетание — хингидрон, обуславливающий темно-зеленую окраску мочи отравленного фенолом:



Количество ионов SO_4^{2-} в моче отравленных фенолами резко уменьшается. Такая моча дает лишь незначительный осадок при взаимодействии с хлоридом бария после подкисления ее уксусной кислотой. Дальнейшее кипячение такой мочи, например, с соляной кислотой после добавления хлорида бария вызывает чрезвычайно обильный осадок сульфата бария.

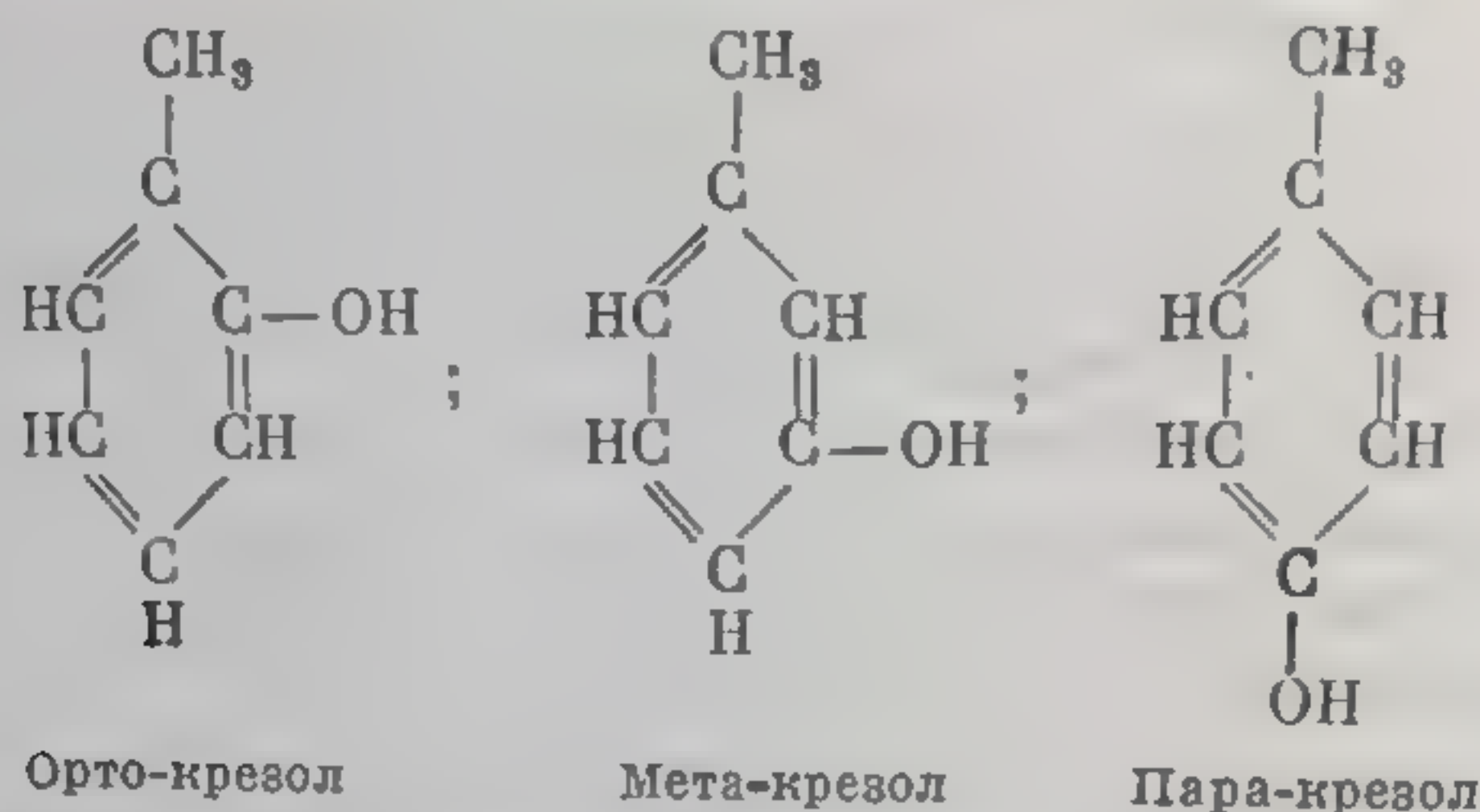
Для обнаружения в моче свободного фенола ее слабо подкисляют уксусной кислотой (доказано, что при часовом нагревании фенол-

¹ Медицинский препарат — расплывшаяся от небольшого количества воды карболовая кислота (*Acidum carbolicum liquefactum*) обыкновенно имеет красный цвет, что иногда в больницах при поспешности ухаживающего персонала вело к смешению с клюквенным питьем.

серных кислот с уксусной кислотой разложения их не происходит) и подвергают перегонке с водяным паром. Дистиллят нейтрализуют бикарбонатом натрия, извлекают эфиром, поступая далее, как описано при общем ходе исследования.

Количественное определение в дистилляте производят, как описано выше.

2. Крезолы



Смесь трех изомеров крезола, называемая трикрезолом, представляет собой главную составную часть так называемой неочищенной карболовой кислоты, употребляемой для дезинфекции. Трикрезол — темно-бурая маслообразная жидкость с сильным характерным запахом. Крезолы обладают сильным бактерицидным действием и, будучи дешевле фенолов, широко применяются для дезинфекции. При обработке в надлежащих условиях мало растворимого в воде трикрезола мыльным раствором получается лизол, применяющийся также в качестве дезинфицирующего средства.

Смесь смоляного мыла с неочищенным крезолом, представляющая собой темно-бурую маслянистую жидкость с запахом дегтя, также применяется в качестве дезинфицирующего средства и известна под названием **креолина** (Creolinum). Хотя крезолы встречаются реже в судебнохимической практике, чем фенол, все же отравления ими возможны.

В судебнохимическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины при исследовании содержимого желудка (1930) были найдены крезолы. Получение материалов дела показало, что погибший имел при себе бутылку с креолином, который и явился причиной самоотравления (был выпит по ошибке вместо спирта).

Трикрезол изолируется так же, как фенол, и дает все реакции карболовой кислоты, от которой отличается почти полной нерастворимостью в воде и более удушливым запахом, чем карболовая кислота.

§ 11. ФОСФОР И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ, ИМЕЮЩИЕ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Из неорганических веществ перегонкой с водяным паром для дальнейшего судебнохимического исследования изолируются: элементарный фосфор (желтый), первые продукты его окисления — фосфорноватистая кислота H_3PO_2 , фосфористая кислота H_3PO_3 и продукт восстановления — фосфористый водород PH_3 . При этом H_3PO_3 менее летуча с водяным паром, чем другие, перечисленные соединения.

Исследования на желтый фосфор и некоторые его производные, имеющие токсикологическое значение, в настоящее время не являются обязательными при полном судебнохимическом анализе и производятся только при определенных запросах или ориентирующих материалах дела.

Исследования на наличие желтого фосфора в биоматериалах являются редкими.

Желтый фосфор имеет следующую растворимость в граммах на 100 г растворителя: в воде—0,0003; в спирте—0,25; бензоле—1,5; эфире—0,45; уксусной кислоте—1 и сероуглероде—25. Хранится он под водой, так как легко окисляется кислородом воздуха с образованием P_2O_3 , P_2O_5 , P_2O , P_4O и др. Окисление желтого фосфора сопровождается свечением и образованием озона.

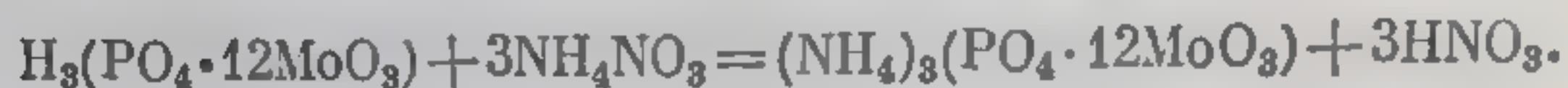
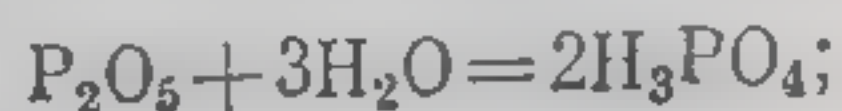
Лучшим методом изолирования элементарного фосфора и таких продуктов его окисления, как фосфорноватистая кислота и в несколько меньшей степени фосфористая кислота, а также фосфористый водород, является перегонка с водяным паром из подкисленных объектов исследования. При специальных требованиях о производстве исследования на наличие элементарного фосфора перегонку с водяным паром производят в темной комнате. При этом на границе соприкосновения паров перегоняющегося дистиллята с воздухом наблюдается характерное свечение, обусловленное окислением фосфора. Это явление впервые использовано для судебнохимических целей в 1855 г. Митчерлихом. Свечение может наблюдаться как в горизонтальной трубке, соединяющей колбу для перегонки с холодильником, так и в холодильнике и даже в приемной колбе. Так как свечение довольно слабое, целесообразно между колбой с объектом и холодильником поставить плотный, непрозрачный экран. Свечению препятствует ряд веществ: этиловый спирт, эфир, хлороформ, жирные летучие кислоты, сероводород, фенолы и другие вещества, улетучивающиеся раньше фосфора и тем самым вытесняющие воздух из прибора. Мешают свечению и вещества, способные связывать фосфор, содержащие Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} и др. и окислители (галогены, перманганат калия). В литературе предложено много модификаций метода Митчерлиха, направленных на устранение мешающего свечению влияния посторонних веществ. Для удаления сероводорода, например, дистиллят взбалтывают с карбонатом свинца и снова перегоняют. При более или менее значительных количествах фосфора в дистилляте, что бывает редко, выделяются маслянистые прозрачные капли элементарного фосфора, застывающие в желтоватые крупинки. Последние, будучи вынуты из жидкости, светятся в темноте вследствие окисления. При этом ощущается характерный запах озона, образующегося в процессе медленного окисления фосфора.

Далее дистиллят вместе со следами осадка извлекают несколькими миллилитрами свежеперегнанного сероуглерода. Вытяжку выливают на большое часовое стекло в темной комнате и по испарении сероуглерода наблюдают, не появится ли свечения при трении остатка стеклянной палочкой. Сероуглерод для извлечения фосфора очищают, взбалтывая с раствором хлорида ртути, промывают и перегоняют.

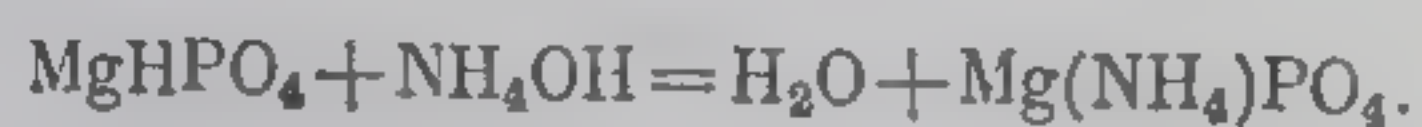
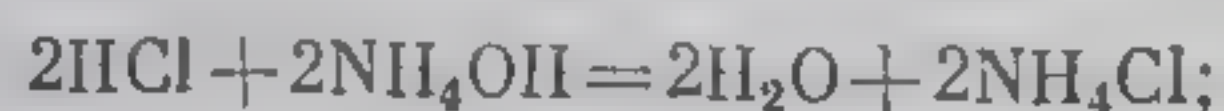
Свечения при перегонке с водяным паром, естественно, не удастся наблюдать в случаях полного окисления фосфора в фосфорноватистую или фосфористую кислоты, летучие с водяным паром, а также и в фосфорную кислоту, не перегоняющуюся с водяным паром. Фосфорная кислота является естественной составной частью животного организма и обнаружение ее в биоматериале ни в какой мере не может служить указанием на отравление фосфором.

Качественное обнаружение P , H_3PO_2 , H_3PO_3 и PH_3 . Общей реакцией обнаружения летучих соединений фосфора является реакция окисления их до фосфорной кислоты и доказательства этой последней. Для этого часть дистиллята повторно смешивают с дымящей азотной кислотой или насыщенной бромной водой и выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют затем в нескольких каплях воды, раствор делят на три части и исследуют:

а) Нагревают (не до кипения) 1—2 мл раствора молибдата аммония в азотной кислоте¹ и к нему по каплям добавляют одну часть испытуемого раствора; при наличии фосфорной кислоты — продукта окисления фосфора и фосфористой кислоты — получается желтый осадок:



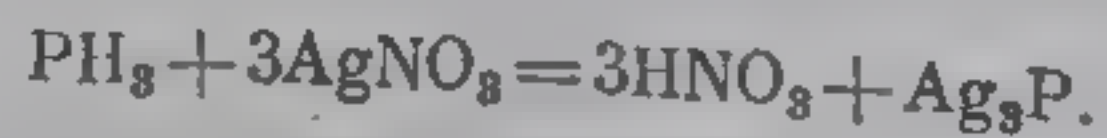
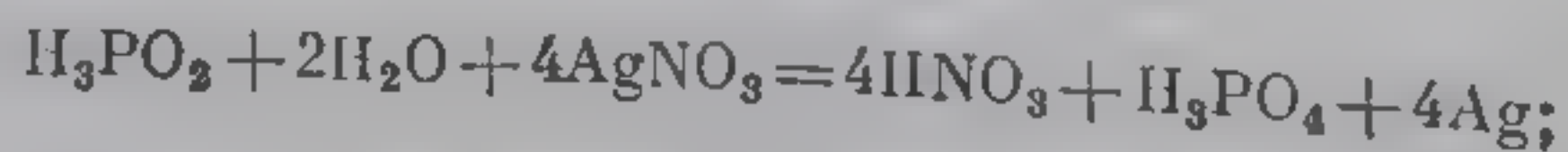
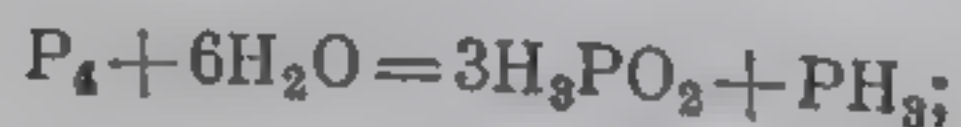
б) Другую часть испытуемого раствора нейтрализуют аммиаком (без избытка), прибавляют магниезинальной смеси², перемешивают и добавляют одну треть объема 10% водного раствора аммиака. В присутствии фосфорной кислоты появляется тотчас или через некоторое время кристаллический осадок:



в) Самой чувствительной реакцией на фосфорную кислоту является реакция с молибденовой синью (реактив Дениже).

При восстановлении молибденовой кислоты в сернокислом растворе металлической медью получается почти бесцветный раствор³. При добавлении нескольких капель этого реактива к жидкости, содержащей фосфорную кислоту, при нагревании появляется синее окрашивание. Мышьевая кислота также дает синее окрашивание, поэтому ее исключают реакциями на мышьяк. Описанные реакции в сочетании с перегонкой с водяным паром позволяют сделать заключение о нахождении в исследуемом материале летучих соединений фосфора.

В качестве предварительной реакции на фосфор, реакции, имеющей отрицательное значение, может быть приведена реакция Шерера (1895):



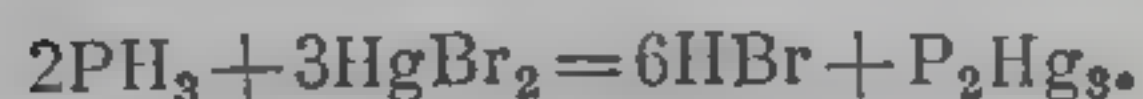
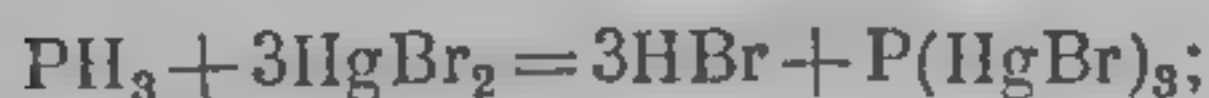
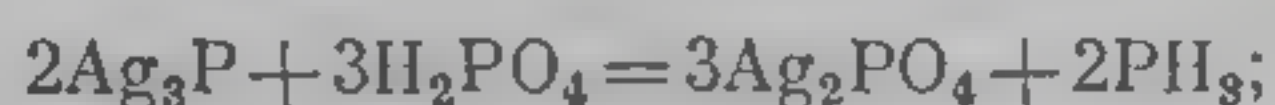
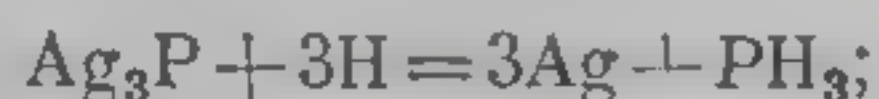
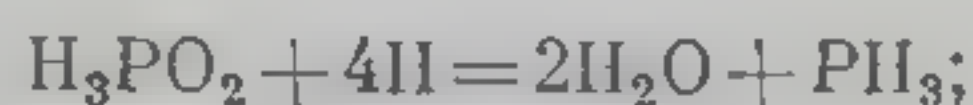
¹ 75 г растертого молибдата аммония растворяют в 150 мл воды при добавлении небольшого количества аммиака и добавляют воды до 500 мл. Этот раствор медленно вливают при помешивании в 500 мл азотной кислоты удельного веса 1,185. Рекомендуется оба раствора сохранять отдельно и сливать при необходимости.

² 50 г кристаллического хлорида магния и 70 г хлорида аммония растворяют в 350 мл 10% водного раствора аммиака и добавляют воды до 750 мл. После стояния в течение нескольких часов фильтруют.

³ Реактив Дениже готовят следующим образом: в колбу емкостью 250 мл помещают 25 мл 10% раствора молибденовокислого аммония, прибавляют 25 мл концентрированной серной кислоты, по охлаждении смеси вносят 0,35 г медных опилок (электролитическая медь), доливают до 250 мл водой. В продолжение часа жидкость взбалтывают, затем сливают в другую склянку. Полученный реактив сохраняется в темном месте несколько месяцев.

В колбу помещают исследуемый объект, предварительно тщательно измельченный. Колбу закрывают пробкой, к нижней поверхности которой прикреплены 2 бумажки (между собой они не должны соприкасаться), одна из которых смочена раствором нитрата серебра, а другая — раствором ацетата свинца. Колбу оставляют на 30 минут — 1 час в темном месте при температуре 40°. Потемнение бумажки, смоченной раствором AgNO_3 , ориентирует искать фосфор, потемнение обеих бумажек указывает на наличие сероводорода в объекте исследования. «Серебряная бумажка» может темнеть (чернеть) и от действия восстановителей (формальдегид, муравьиная кислота), чем и обусловлено отрицательное значение пробы.

Для ускоренного обнаружения фосфора в 1947 г. разработан метод (А. Г. Зайцева), основанный на способности фосфитов, гипофосфитов и фосфидов при взаимодействии с атомарным водородом образовывать фосфористый водород, открываемый затем бромортутной бумажкой:



Вещества, мешающие обнаружению фосфористого водорода, как, например, сероводород, соединения мышьяка и сурьмы, либо задерживают (например, сероводород, задерживается ватой, смоченной раствором ацетата свинца и затем высушенной), либо исключают каким-нибудь другим методом.

В свое время этот метод сыграл роль в диагностике и предупреждении массового падежа домашних животных, отравленных фосфором.

Количественное определение фосфора. Для количественного определения элементарного фосфора вместе с фосфорноватистой и фосфористой кислотами перегонку с водяным паром продолжают до тех пор, пока перегоняющиеся пары не перестанут давать потемнения на полоске фильтровальной бумаги, смоченной раствором нитрата серебра. Дистиллят сливают в колбу с восходящим холодильником, прибавляют избыток насыщенной бромной воды и нагревают, а затем, удалив холодильник, выпаривают жидкость досуха. Остаток растворяют в 10—20 мл воды и определяют фосфорную кислоту в виде пирофосфорнокислого магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Из результатов условно вычисляют количество найденного фосфора.

Токсикологическое значение фосфора. Первые отравления фосфором описаны в 1818 г. Особенно широкое распространение фосфор как яд имел во второй половине XIX века в связи с производством фосфорных спичек. После 1872 г. сначала в Швеции, а затем в других странах были изданы законы об ограничении применения фосфора в повседневной жизни. Изготовление фосфорных спичек было запрещено.

В период 1914—1940 гг. фосфорное тесто и пилюли от крыс были причиной единичных отравлений людей¹.

К 40-м годам XX столетия фосфор начал применяться в вооружении для создания дымовых завес, в зажигательных бомбах, для винтовок, ручных гранатах, зажигательных пулях, снарядах, разрывных и трассирующих пулях. После 1942 г., особенно в местностях, временно оккупированных неприятелем, бутылки и ампулы с зажигательной жидкостью, содержащей раствор фосфора, давали многочисленные случаи отравления скота в СССР² и в Англии. Скот на пастбищах разбивал бутылки и поедая облитую траву. Растворенный фосфор медленно окисляется и долго фосфоресцирует, будучи адсорбирован землей, травой, погами животных, кожей рук тех лиц, которые работают с применением фосфора.

Фосфор очень ядовит. Смертельная доза желтого фосфора 0,2—0,5 г. Фосфор действует на паренхиматозные органы, особенно на печень, сердце и нервную систему.

Малоядовитый сульфид фосфора, применяемый иногда в производстве спичек, дает все реакции желтого фосфора, но отравлений им до сих пор не наблюдалось.

В случаях, быстро окончившихся смертью, вскрытие трупа не обнаруживает ничего специфического. При затянувшемся отравлении — желтуха, кровоизлияния в склеры, слизистые оболочки и кожу. Жировое перерождение достигает иногда значительных размеров. В трупе вследствие образования газообразных окисляющих веществ, а также ввиду отсутствия доступа кислорода воздуха фосфор иногда может сохраняться довольно продолжительное время.

ЛИТЕРАТУРА

- С. В. Аничков и М. А. Беленький, Учебник фармакологии. Медгиз, 1954.
- М. А. Алексеева, Б. Е. Андронов, С. Е. Гурвич, А. С. Житкова. Определение вредных веществ в воздухе производственных помещений. Госхимиздат. М., 1954.
- М. С. Быховская, С. Л. Гинзбург, О. Д. Хализова. Практическое руководство по промышленно-санитарной химии. Медгиз, 1954.
- J. G a d a m e r. Lehrbuch der chemischen Toxikologie. Göttingen, 1924.
- И. М. Коренман. Микрористаллоскопия. Госхимиздат, 1955.
- Н. В. Лазарев. Химически вредные вещества в промышленности. 1951. Госхимиздат, тт. I и II.
- Э. А. Мортон. Лабораторная техника в органической химии. Госхимиздат, 1941.
- О. И. Глазова. Отравление и первая помощь при них. М., 1944.
- Методическое письмо главного судебно-медицинского эксперта Министерства здравоохранения СССР по изолированию и открытию гексахлорана при судебно-химических исследованиях. М., 1954.
- Н. В. Попов. Судебная медицина. Медгиз, 1946.
- Э. Штаркенштейн, Э. Рост, Э. Поль. Токсикология. Госмедиздат, 1931.
- Ю. Н. Безобразов, А. В. Молчанов. Гексахлоран. Госхимиздат, 1949.
- И. Н. Бухаров. Сборник научных работ по судебной медицине и пограничным областям. Медгиз, 1955, № 2, стр. 265—271.
- М. Г. Береза. Там же, стр. 253—256.
- Е. Н. Буркацкая. Гигиена и санитария, 1953, № 3, стр. 32—35.
- В. А. Вашков. Гигиена и санитария, 1953, № 12, стр. 27—31.
- С. Ф. Вязкова, А. А. Зотова. Ветеринария 1953, № 5, стр. 53—54.

¹ В Москве был зарегистрирован один случай отравления фосфором лебедя. Внутренние органы его дымилась и имели запах озона. То же наблюдалось в отношении содержимого желудков свиней, отравленных преступниками-вредителями (преступление имело место вне Москвы).

² Сообщение А. Г. Зайцевой (Советская ветеринария, сентябрь 1944).

И. Н. Гладенко и В. А. Фортунный. Ветеринария, 1951, № 3, стр. 59—63.

Г. Н. Давыдов. Сборник научных трудов за годы Отечественной войны. 1945, стр. 165—167.

С. В. Журавлев и Т. П. Казакова. Труды ЦНИДИ, 1954, в. 8, стр. 30—33 и 192—195.

С. В. Журавлева и Т. П. Казакова. Гигиена и санитария, 1954, № 2, стр. 33—39.

И. С. Зимник и Х. С. Нугманова. Здравеохранение Казахстана, 1955, № 6, стр. 34—36.

И. Н. Мельников. ДДТ. Госхимиздат, 1956.

З. И. Мальцева и Т. С. Савчук. Гигиена и санитария, 1953, № 12, стр. 43—45.

Н. М. Русин и Г. П. Андропова. Гигиена и санитария, 1954, № 6, стр. 34—39.

С. Г. Серебряная, З. В. Иванова и Е. И. Шима. Фармакология и токсикология, 1950, № 4, стр. 55—58.

С. Г. Серебряная. Там же, 1950, № 3, стр. 38—40.

Н. А. Сазонова. Труды ЦНИДИ, 1954, в. 8, стр. 192—195.

Н. А. Сазонова и А. П. Волкова. Труды ЦНИДИ, 1954, в. 8, стр. 209—213.

А. К. Сиянова. Гигиена и санитария, 1950, № 6, стр. 49—50.

А. А. Гостановская, Ю. М. Ротмановская и А. И. Фролова. Фармакология и токсикология, 1948, в. 6, стр. 52—55.

В. А. Фортунный и И. Н. Гладенко. Ветеринария, 1951, № 2, стр. 33—38.

Раздел III

ГРУППА ВЕЩЕСТВ, ЭКСТРАГИРУЕМЫХ ИЗ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПОДКИСЛЕННЫМ СПИРТом ИЛИ ПОДКИСЛЕННОЙ ВОДОЙ

К этой группе относятся многие органические вещества самой различной химической природы. Здесь мы встречаем органические кислоты и их производные, лактоны, многоатомные фенолы, полинитросоединения, производные анилина и пара-аминофенола, алкалоиды. Круг веществ, экстрагируемых подкисленным спиртом или подкисленной водой, неизменно расширяется за счет продуктов химической и фармацевтической промышленности. Эти продукты приобретают то или иное значение в производстве, медицине, сельском хозяйстве, быту и при определенных условиях многие из них становятся объектами судебнохимической экспертизы.

В настоящее время из этой группы веществ наибольшее значение приобрели:

1. Органические кислоты и их производные: пикриновая, салициловая, ацетилсалициловая и бензойная кислоты, производные барбитуровой кислоты — веронал, люминал, тексенал, барбамил и др.

2. Лактоны: кантаридин и сантонин.

3. Многоатомные фенолы: гидрохинон и пирогаллол.

4. Полинитросоединения: динитробензол, динитротолуолы, тринитротолуолы, тексоген.

5. Производные анилина и пара-аминофенола: антифебрин, фенацетин, дульцин, пара-фенилендиамин и его производные.

6. Алкалоиды: кохин, ареколин, никотин, анабазин, атропин, скополамин, кокаин, хинин, морфин, его производные и гомологи, стрихнин, бруцин, кофеин, аконитин, вератрин.

7. Некоторые синтетические вещества основного характера, не вошедшие в предыдущие подгруппы: акрихин, диканн, повоканн, антипин, пирамидон и др.

Производные барбитуровой кислоты и алкалоиды для практики судебнохимической экспертизы представляют наибольший интерес.

Глава 1

МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОДКИСЛЕННЫМ СПИРТом И ПОДКИСЛЕННОЙ ВОДОЙ

§ 1. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОДКИСЛЕННЫМ СПИРТом

Метод извлечения подкисленным спиртом, так же как и метод извлечения подкисленной водой, был разработан прежде всего для экстрагирования алкалоидов. Разработка метода извлечения подкисленным спиртом была крупным шагом в развитии судебной химии.

Принцип извлечения алкалоидов подкисленным спиртом. Метод Стаса-Отто

Извлечение тех или иных веществ из различных материалов, в частности из объектов биологического происхождения, основано на различной растворимости этих веществ в воде и в органических растворителях. Впервые принцип извлечения подкисленным спиртом был сформулирован в 1851 г. известным бельгийским химиком Стасом.

Будучи приглашен в качестве химика-эксперта, Стас произвел судебнохимическое исследование внутренних органов трупа отравленного и кусков деревянного пола с остатками рвотных масс, экстрагировал и доказал наличие в них никотина, а затем по окончании процесса опубликовал свой метод, основанный на известном в то время факте, что щавелевокислые соли алкалоидов растворяются в спирте и воде и не растворяются в эфире. Наоборот, выделенные щелочью из кислых или средних солей основания алкалоидов становятся трудно растворимыми в воде, но легко растворяются в эфире, амповом спирте и хлороформе. Метод Стаса заключался в следующем: объект (содержимое желудка, измельченные внутренние органы трупа и т. д.) смешивался с двойным количеством 95° спирта, подкислялся до сильно кислой реакции щавелевой кислотой (0,5—2 г) и продолжительно настаивался на водяной бане при температуре 70—75°. По охлаждении жидкость отфильтровывалась, остаток на фильтре промывался чистым спиртом, жидкость выпаривалась при температуре 35° на водяной бане, а по удалении большей части спирта — над серной кислотой. Выделившиеся балластные вещества (жиры, смолы, красящие, дубильные вещества и др.) удалялись фильтрованием через смоченный бумажный фильтр; операция извлечения спиртом повторялась еще раз. Кислый остаток по удалении спирта растворялся в возможно малом количестве воды, подкисленной серной кислотой, и смешивался с сухим двууглекислым натрием до получения жидкости щелочной реакции. Щелочная жидкость взбалтывалась с четырехкратным количеством эфира. Эфирный слой отделялся, отфильтровывался в фарфоровую чашку, эфир удалялся при комнатной температуре и полученный по его удалении остаток исследовался на наличие алкалоидов.

Метод Стаса обратил на себя внимание современников, работа его была переведена почти на все европейские языки и стала достоянием судебной химии.

В 1856 г. Юлий Отто, а несколько позднее Роберт Отто, исходя из того, что остатки по удалении эфира, содержат еще много посторонних веществ (в том числе и токсикологически важных), мешающих дальнейшему аналитическому обнаружению отдельных алкалоидов, предложили остаток по удалении эфира подвергать дополнительной очистке, для чего растворяли его в небольшом количестве воды, содержащей серную кислоту, и повторно извлекали эфиром. Водный слой затем смешивался с содой и извлекался эфиром из щелочного раствора для дальнейшего исследования на алкалоиды. Для извлечения морфина пересыщенная едким натром жидкость смешивалась с хлоридом аммония и морфин извлекался теплым амиловым спиртом.

Уже сами авторы заметили, что очистка путем извлечения эфиром сначала из кислого, а затем из щелочного раствора приводила к потере части искомым алкалоидов, однако они предпочитали иметь меньшие количества «чистого» алкалоида «большому» количеству загрязненного.

В дальнейшем было замечено, что не все алкалоиды одинаково относятся к различным органическим растворителям. Это дало повод разным авторам в разное время рекомендовать для целей извлечения алкалоидов,

кроме этилового эфира, уксусноэтиловый эфир (для морфина), хлороформ, бензин (для стрихнина) и некоторые другие органические растворители.

Для подкисления объекта исследования после опубликования метода Стаса предлагались, кроме щавелевой кислоты, виннокаменная, уксусная и другие кислоты. В разработку и усовершенствование метода Стаса много усилий вложили химики различных стран. Метод претерпел некоторые изменения, но был применен для изолирования из объектов биологического происхождения не только алкалоидов, но и многих других ядовитых и сильнодействующих веществ, имеющих токсикологическое значение.

Современный метод извлечения подкисленным спиртом

Техника экстрагирования подкисленным спиртом. В настоящее время метод извлечения подкисленным спиртом представляется в следующем виде. Тщательно измельченный объект (при внутренних органах трупа 100—200 г) помещают в толстостенную колбу или банку, заливают 95° винным спиртом так, чтобы им были покрыты твердые части объекта, и подкисляют 10% спиртовым раствором виннокаменной или щавелевой кислоты. Подкисление минеральными кислотами, как это иногда делалось раньше, может вести к загрязнению спиртовых вытяжек растворимыми альбуминатами, а также к разрушению вследствие гидролиза многих алкалоидов, являющихся по своей природе сложными эфирами (кокаин, атропин и др.).

Когда исследуемый объект подкислен, колбу, не закрывая пробкой встряхивают и спустя некоторое время, нужное для нейтрализации оснований (в неводных растворах и в гетерогенной среде время нейтрализации больше, чем в воде), испытывают реакцией на лакмус. Для этого каплю жидкости смешивают с каплей воды нейтральной реакции и этой смесью смачивают синюю лакмусовую бумажку. Реакция должна быть ясно кислой, но без большого избытка кислоты, так как избыток кислоты благоприятствует загрязнению вытяжек продуктами белкового распада.

Неплотно закрыв пробку (имеется в виду возможность продолжения выделения некоторого количества угольного ангидрида), оставляют колбу (или банку) на сутки в теплом месте (25—30°), часто взбалтывая ее содержимое.

Спустя сутки убеждаются в сохранении жидкостью кислой реакции на лакмус. Тогда спиртовую вытяжку сливают и заменяют новой порцией спирта. Если через сутки реакция жидкости изменилась, стала нейтральной или щелочной, объект вновь подкисляют органической кислотой и снова оставляют в покое на сутки. В течение 3—4 дней операцию повторяют 3—4 раза.

Спиртовые вытяжки соединяют вместе, а биоматериал помещают на складчатый фильтр и промывают спиртом. Спирт присоединяют к слитым ранее порциям вытяжек. Вытяжки отфильтровывают и сгущают под уменьшенным давлением¹ или в фарфоровой чашке на водяной бане, имеющей температуру воды не выше 40°, до густоты сиропа. Повышение температуры воды в бане может привести к разрушению таких веществ, как атропин, кокаин и некоторые другие соединения, имеющие характер сложных эфиров. Сироп обрабатывают 95°, а еще лучше—абсолютным спиртом, приливая его по каплям и перемешивая жидкость стеклянной палочкой.

¹ Для этого могут служить две соответствующего размера колбы Вюрца. Отводящая трубка одной вставлена при помощи каучуковой пробки в другую, отводящая трубка последней соединяется через предохранительную склянку с водоструйным насосом.

Добавление спирта продолжают до тех пор, пока не прекратится осаж-
дение белков.

Осторожное добавление спирта вызывает осаждение белковых веществ
в виде мелких хлопьев, не захватывающих раствора, что может иметь
место при добавлении большого количества спирта сразу, когда белки
осаждаются в виде больших хлопьев.

Жидкость отстаивают, фильтруют, фильтр промывают спиртом
и фильтрат снова упаривают до густоты сиропа при описанных выше
условиях. В сиропообразном остатке снова осаждают белки, отстаивают
и фильтруют.

Операцию осаждения белков повторяют до тех пор, пока спирт не пере-
станет что-либо осаждать. Тогда еще раз вытяжку упаривают до густоты
сиропа и обрабатывают 20—25 мл воды. Если при этом образуется осадок,
его отфильтровывают и тщательно промывают небольшим количеством
воды. Из водного раствора путем повторных извлечений (3—4 раза)
небольшими порциями по 10—15 мл хлороформа сначала из кислой,
а затем из щелочной жидкости экстрагируют интересующие судебного
химика вещества.

Удобство применения хлороформа в качестве растворителя заклю-
чается в том, что он достаточно хорошо растворяет большинство токсико-
логически важных алкалоидов и других веществ из группы изолируемых
подкисленным спиртом и легко отделяется от водного раствора.

Извлечение как из кислой, так позднее и из щелочной жидкости
должно производиться осторожно, лишь легким взбалтыванием или много-
кратным переворачиванием (например, 40—50 раз) делительной воронки,
но отнюдь не энергичными встряхиваниями. Последние могут повести
к образованию трудно разделимой эмульсии. Образовавшуюся эмульсию
можно попытаться разрушить, добавив 0,5—1 мл спирта и поставив объект
исследования в теплое место. Того же можно достигнуть, насыщая водный
слой жидкости хлоридом натрия.

Экстрагированием хлороформом сначала из кислого, а затем из щелоч-
ного раствора достигается разделение группы веществ, изолируемых под-
кисленным спиртом, на 2 большие подгруппы: 1) подгруппу веществ,
извлекаемых хлороформом из кислого раствора; 2) подгруппу веществ,
извлекаемых хлороформом из щелочного раствора.

Экстрагирование хлороформом из кислого водного раствора, кроме
того, имеет своей задачей очистку жидкости от жира, красящих, дубиль-
ных и иных веществ, мешающих дальнейшему качественному обнару-
жению главным образом алкалоидов.

Из числа веществ, представляющих токсикологический интерес,
хлороформ экстрагирует из кислого раствора: 1) кислоты и их произ-
водные, 2) многоатомные фенолы, 3) некоторые вещества нейтрального
характера (полинитросоединения, производные анилина и пара-ампто-
фенола) и 4) слабые основания.

Все хлороформные извлечения из кислого раствора сливают вместе,
фильтруют для осушки через возможно маленький фильтр и отдельные
порции извлечения исследуют на наличие производных барбитуровой
кислоты и таких слабых оснований, как стрихнин, бруцин, кофеин и др.¹

При наличии всякого рода наводящих указаний (характерная окрас-
ка хлороформного извлечения или остатка по удалении растворителя,

¹ Если имеется возможность, остаток подвергают очистке. Так, при наличии
веществ, обладающих кислотным характером, их растворяют в водном растворе
едкого натра. Щелочную жидкость извлекают хлороформом, затем снова подкисляют,
извлекают хлороформом до полного извлечения, испаряют хлороформную вытяжку
из кислого раствора и исследуют, как описано ниже.

например, в присутствии пикриновой кислоты; кристаллического остатка, например, при наличии полинитропроизводных, фенола, антифебрина и т. п.), так же как и при специальных запросах судебно-следственных органов, круг исследования в той или иной степени расширяется (или суживается).

Водный остаток, полученный после извлечения хлороформом из кислого раствора, подщелачивают до ясно щелочной реакции водным раствором аммиака и вновь повторно обрабатывают в делительной воронке небольшими порциями хлороформа для извлечения алкалоидов и других веществ основного характера. При извлечении щелочной жидкости еще больше, чем при извлечении хлороформом кислой жидкости, необходимо опасаться образования эмульсии, особенно стойкой. В силу этого исследуемую жидкость и органический растворитель в делительной воронке осторожно 40—50 раз перевертывают, время от времени уравнивая давление внутри воронки с атмосферным давлением путем открывания крана в то время, когда воронка находится в перевернутом положении. Экстрагирование производят до тех пор, пока несколько капель его не перестанут давать осадка или мутн с так называемыми «общими реактивами на алкалоиды». Практически в большинстве случаев бывает достаточно 3—4-кратного извлечения. Хлороформные вытяжки сливают вместе, промывают очень небольшим количеством воды или раствора хлорида натрия, фильтруют через возможно маленький фильтр и хлороформ испаряют при комнатной температуре в небольшой фарфоровой или стеклянной чашке. Остатки по удалении хлороформа исследуют на наличие алкалоидов.

Достоинства и недостатки метода извлечения подкисленным спиртом. Удобство применения, винного спирта для изолпирования разнообразных органических веществ, имеющих токсикологическое значение, из объектов биологического происхождения заключается в способности спирта свертывать, переводить в нерастворимое состояние белки—главную составную часть большинства объектов судебнохимического исследования (внутренние органы трупов, пищевые продукты животного происхождения и т. п.).

Наряду с этим метод извлечения подкисленным спиртом обладает рядом значительных недостатков, к числу которых относятся следующие:

а) длительность настаивания объектов с подкисленным спиртом, а также упаривания спиртовых вытяжек и удаления свернувшихся белков; в общей сложности обработка занимает 8—10 рабочих дней судебно-химика (в случае упаривания спиртовых вытяжек на теплой водяной бане в открытых фарфоровых чашках);

б) большое количество операций, необходимых для очистки спиртовой вытяжки от белков и продуктов белкового распада;

в) возможность потери малых количеств алкалоидов как вследствие адсорбции их белками и фильтровальной бумагой (особенно вследствие многократности фильтрований), так и в результате продолжительного нагревания в кислом растворе (гидролиз таких алкалоидов, как кокаин, атропин и некоторые другие);

г) сравнительная дороговизна метода, так как на каждое судебно-химическое исследование внутренних органов трупа расходуется до 500 мл 95° чистого винного спирта.

§ 2. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОДКИСЛЕННОЙ ВОДОЙ

Другим методом извлечения органических веществ, в частности алкалоидов, распространенным в практике судебнохимического анализа в СССР, является метод изолпирования подкисленной водой.

Метод извлечения подкисленной водой, предложенный Драгендорфом

Из описанных в литературе методов извлечения, главным образом алкалоидов, лучшим является метод Драгендорфа, хотя идея извлечения подкисленной водой высказывалась и до него рядом авторов, например Грэмом.

По методу Драгендорфа алкалоиды и некоторые вещества неалкалоидного характера 2—3 раза извлекались водой, содержащей серную кислоту, при температуре 40—50°. Водные вытяжки затем упаривались до начала сиропообразной консистенции, настаивались с 3—4-кратным объемом 95° спирта в течение 24 часов при температуре 30° и фильтровались. Фильтрат с целью очистки обрабатывался петролейным эфиром, а затем последовательно извлекался бензином, хлороформом и снова петролейным эфиром. После извлечений из кислого раствора водный остаток подщелачивался водным раствором аммиака и снова последовательно извлекался бензином и амиловым спиртом. Метод Драгендорфа применялся самим Драгендорфом и фармацевтами его школы и обладал рядом недостатков, главными из которых являлись: нагревание сернокислой вытяжки на водяной бане до сиропообразной консистенции возможно и применение нескольких органических растворителей. Эти операции могли привести к значительным потерям ряда алкалоидов.

Современный метод извлечения подкисленной водой. Техника экстрагирования подкисленной водой

В 1942 г. М. Д. Швайкова и А. В. Степанов¹ для изолирования алкалоидов из объектов растительного происхождения предложили так называемый «скоростной метод извлечения алкалоидов». В 1947 г. этот метод был применен А. А. Васильевой² к экстрагированию алкалоидов из свежих внутренних органов трупа, после чего он вошел в практику судебно-химического анализа в советских лабораториях.

Способ основан на извлечении алкалоидов в виде щавелевокислых или виннокислых солей водой, а затем в виде оснований хлороформом. При судебнохимическом исследовании объектов растительного происхождения (мука, хлеб, крупа и т. д.) на наличие в них алкалоидов 5 г объекта тщательно смешиваются с 60 мл дистиллированной воды³, подкисляют раствором щавелевой кислоты до ясно кислой реакции и оставляются при комнатной температуре на 1 час. Время от времени смесь взбалтывают. По истечении часа смесь фильтруют через складчатый фильтр.

Водную жидкость, имеющую кислую реакцию на лакмус, повторно (3 раза) извлекают небольшими порциями (по 15—20 мл) хлороформа, осторожно, чтобы избежать образования эмульсии, 40—50 раз переворачивая делительную воронку. В случае, если хлороформный слой отделяется плохо, в делительную воронку небольшими порциями вносят растертый хлорид натрия. Хлороформную вытяжку выливают на небольшой фильтр (при наличии эмульсии в ряде случаев при этом можно наблюдать ее расслаивание), фильтруют и по удалении хлороформа исследуют на группу веществ, извлекаемых хлороформом из кислого раствора, а также некоторые алкалоиды—стрихнин, бруцин, кофеин.

¹ Фармакология и токсикология, 1943, т. VI, стр. 55—58.

² Труды Государственного научно-исследовательского института судебной медицины. М., 1949, стр. 229—232 и 232—235.

³ При соотношении 1:12 мучнистые объекты дают лучше всего фильтрующуюся смесь.

Водный остаток подщелачивают водным раствором аммиака до ясно щелочной на лакмус реакции и вновь повторно (3—4 раза), соблюдая осторожность, извлекают небольшими порциями по 10—15 мл хлороформа. Хлороформные извлечения, слитые вместе, промывают примерно 5 мл воды, фильтруют через маленький, сухой, складчатый фильтр и по удалении хлороформа при комнатной температуре исследуют на наличие алкалоидов.

При исследовании на наличие алкалоидов солей, сахара и подобных им продуктов задача судебного химика значительно упрощается. Такие продукты растворяют в воде, подкисляют щавелевой кислотой до ясно кислой реакции и повторно извлекают хлороформом из кислого раствора, а затем из подщелоченного аммиаком раствора. Хлороформные вытяжки затем исследуют как обычно на наличие веществ, извлекаемых хлороформом из кислого и из щелочного раствора.

При судебнохимическом исследовании на наличие алкалоидов внутренних органов трупов (печень, желудок и т. п.) поступают следующим образом. 100 г тщательно измельченного материала заливают 200 мл дистиллированной воды (соотношение объекта и воды 1 : 2), подкисляют до ясно кислой реакции на лакмус водным раствором щавелевой кислоты и оставляют на 2 часа при частом взбалтывании.

Водное извлечение отфильтровывают через складчатый фильтр или марлевый мешочек, а остаток на фильтре или марле несколько раз промывают водой. Мутный или даже окрашенный (в темно-бурый цвет при извлечении из свежей печени) фильтрат повторно (3—4 раза) извлекают хлороформом сначала из кислого, а затем из подщелоченного 10% раствором аммиака водного раствора. Хлороформные вытяжки из кислого раствора, соединенные вместе, а также отдельно соединенные вместе из щелочного раствора, промывают небольшими количествами (до 5 мл) воды, фильтруют через складчатый фильтр и исследуют на группу веществ, извлекаемых хлороформом из щелочного раствора.

Достоинства и недостатки метода извлечения ядовитых и сильнодействующих веществ подкисленной водой. Метод извлечения алкалоидов и других органических веществ, имеющих токсикологическое значение, подкисленной водой обладает рядом преимуществ перед методом извлечения подкисленным спиртом. Наиболее важные из них следующие.

1. Ускорение времени производства анализа в 3—4 раза.
2. Более высокая чувствительность по отношению к целому ряду органических веществ: стрихнину, брущину, кохинну, колхицину, диканну, ареколинну и некоторым другим веществам. Повышение чувствительности, видимо, связано с меньшим количеством операций, возможно, и с отсутствием нагревания.

3. Метод не требует затраты чистого винного спирта.

Крупным недостатком метода является образование стойкой эмульсии при извлечении водного экстракта из объекта органическим растворителем (хлороформ). При этом эмульсия образуется и при извлечении кислых жидкостей хлороформом, и особенно стойкая—при извлечении щелочных жидкостей хлороформом.

Во избежание образования стойкой эмульсии к водному извлечению добавляют растертый хлорид натрия до насыщения ею извлечения, трихлоруксусную кислоту, этиловый или амиловый алкоголь (1—2 мл), пропускают эмульгированную жидкость через тонкий слой обезвоженного сульфата натрия и безводного карбоната кальция и оставляют на 25—30 минут на фильтре для расслаивания или применяют другие приемы.

§ 3. КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

При извлечении тех или иных органических веществ из водного раствора в неводный растворитель необходимо принимать во внимание коэффициент распределения.

Под коэффициентом распределения подразумевается отношение концентрации вещества, растворенного в воде, к концентрации вещества, растворенного в хлороформе, или каком-либо другом не смешивающемся с водой растворителе.

Математически (для идеальных растворов) это можно выразить следующим образом:

$$K = \frac{c_1}{c_2};$$

в нашем случае

$$K = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{CHCl}_3}};$$

Для определенного вещества и определенных растворителей это отношение является величиной постоянной при постоянной температуре и условии, что распределяющееся между двумя несмешивающимися жидкостями вещество имеет одинаковый молекулярный вес в обоих растворителях. Если коэффициент распределения K между водой и неводным растворителем для какого-либо вещества известен, а также известны объемы этих двух растворителей, легко вычислить, какая часть первоначально взятого количества вещества останется в водном растворе после 1-го, 2-го, 3-го и т. д. извлечения органическим растворителем и какая часть этого вещества извлечется.

Предположим, что какое-то вещество, растворенное в воде в количестве x_0 , извлекается из водного раствора каким-то неводным растворителем, например хлороформом. Обозначим через x_1 количество вещества, оставшегося в воде после первого извлечения. Тогда количество вещества, перешедшего в хлороформное извлечение, будет равно $x_0 - x_1$.

Объем водного раствора, из которого производится извлечение, при этом не изменяется и равен v_1 . Объем хлороформа, взятый для каждого извлечения, также постоянен и равняется v_2 . Концентрация вещества $c_{\text{H}_2\text{O}}$, оставшегося в водном растворе после первого извлечения, будет равняться $\frac{x_1}{v_1}$, а концентрация его в хлороформе

(c_{CHCl_3}) составит $\frac{x_0 - x_1}{v_2}$. По закону распределения:

$$K = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{CHCl}_3}} = \frac{x_1}{v_2} : \frac{x_0 - x_1}{v_2} = \frac{x_1 v_2}{v_1 (x_0 - x_1)} = \frac{x_1 v_2}{v_1 x_0 - v_1 x_1}.$$

Нужно найти значение x_1 . Для этого производим соответствующие преобразования

$$K v_1 x_0 - K v_1 x_1 = x_1 v_2;$$

$$K v_1 x_0 = x_1 (v_2 + K v_1)$$

и приходим к значению x_1 :

$$x_1 = \frac{K v_1 \cdot x_0}{v_2 + K v_1},$$

где x_1 — остаток вещества в водном растворе после первого извлечения хлороформом.

Так как $K v_1$ и v_2 по условию являются величинами постоянными, то выражение $\frac{v_2 + K v_1}{K v_1}$

мы можем заменить буквой C (const). Тогда формула $x_1 = \frac{K v_1 x_0}{v_2 + K v_1}$ примет следующий

вид: $x_1 = C \cdot x_0$

При втором извлечении роль количества вещества, первоначально растворенного в воде, будет играть первый остаток, т. е. x_1 .

Остаток вещества в водном растворе после второго извлечения хлороформом будет равен x_2 :

$$x_2 = C \cdot x_1 = C \cdot C \cdot x_0 = C^2 \cdot x_0.$$

После n -го извлечения количество вещества в водном растворе составит:

$$x_n = C \cdot x_{n-1} = C \cdot C^{n-1} x_0 = C^n x_0$$

$$x_n = C^n x_0 \text{ или } x_n = \left(\frac{K v_1}{v_2 + K v_1} \right)^n \cdot x_0.$$

где x_n —количество вещества, оставшееся в водном растворе после извлечения хлороформом n раз.

Пример. Пусть какое-то вещество, коэффициент распределения которого равен 0,1, распределяется между водой и хлороформом. Количество вещества, растворенного в воде, $x_0=1$ г. Объем воды постоянен и равен 20 мл. Объем раствора в одном случае $v_2=40$ мл; во втором случае $v_2=\frac{v_1}{4}=10$ мл, т. е. в первом случае

извлечение искомого вещества мы произведем один раз всем объемом хлороформа; во втором случае извлечение вещества будем производить 4 раза по 10 мл.

Подставляя цифровые значения в выведенную нами формулу $x_n = \left(\frac{Kv_1}{v_2 + Kv_1} \right)^n \cdot x_0$, мы получим для первого случая:

$$x = \frac{0,1 \cdot 20}{40 + 0,1 \cdot 20} = \frac{2}{42} = 0,0476 \text{ г},$$

т. е. 0,0476 г вещества из общего его количества в 1 г останутся неизвлеченными хлороформом; в хлороформное извлечение перейдет

$$1 - 0,0476 \text{ г} = 0,9524 \text{ г}.$$

Во втором случае:

$$x = \left(\frac{0,1 \cdot 20}{10 + 0,1 \cdot 20} \right)^4 = \left(\frac{2}{12} \right)^4 = \left(\frac{1}{6} \right)^4 = \frac{1}{1296} = 0,0008 \text{ г},$$

т. е. неизвлеченным останется 0,0008 г вещества, а в хлороформное извлечение перейдет $1 - 0,0008 = 0,9992$ г.

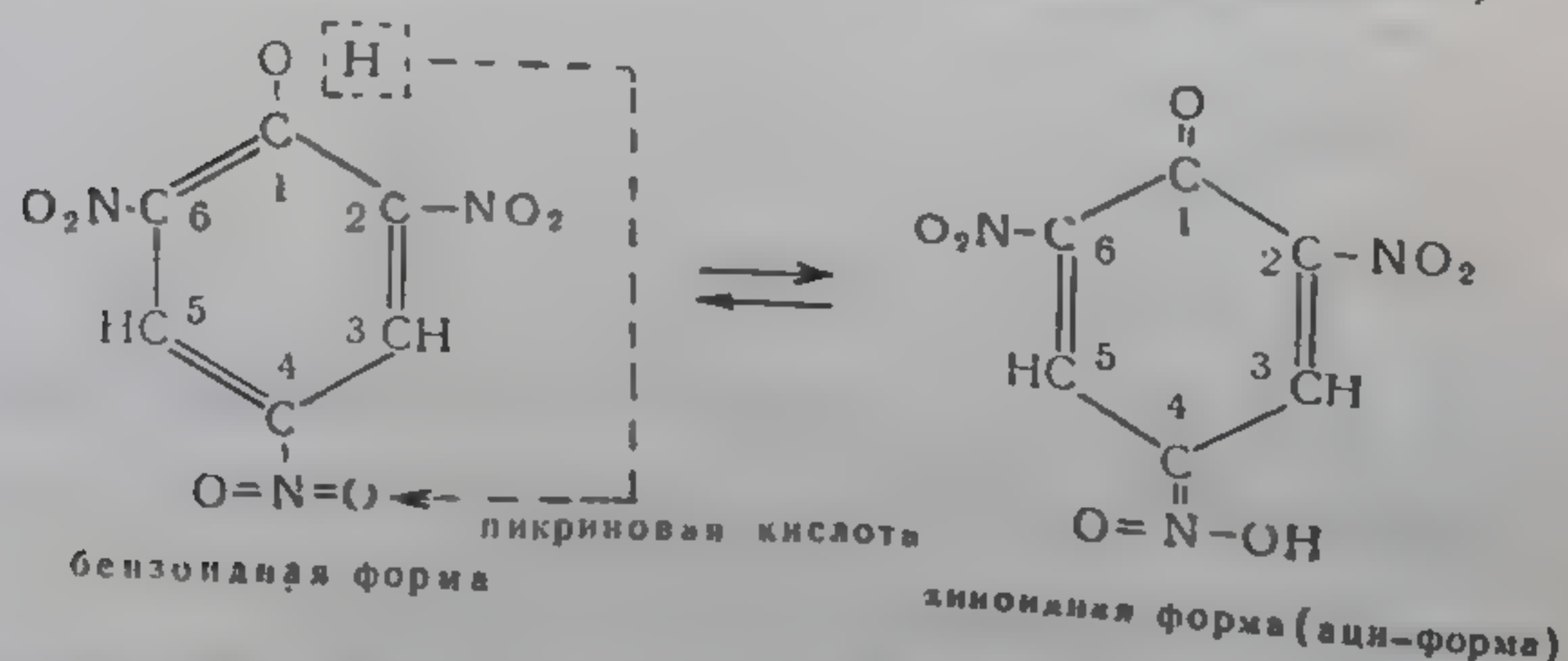
Другими словами, после однократного извлечения всем объемом хлороформа останется неизвлеченным 0,0476 г вещества, а после 4-кратного извлечения малыми порциями хлороформа (при таком же общем объеме растворителя)—0,0008 г, т. е. в 60 раз меньше. Отсюда следует, что повторное многократное извлечение малыми количествами органического растворителя рациональнее, чем однократное извлечение большим количеством его.

Глава 2

ОБНАРУЖЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВ, ЭКСТРАГИРУЕМЫХ ХЛОРОФОРМОМ ИЗ КИСЛОГО РАСТВОРА

§ 1. ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

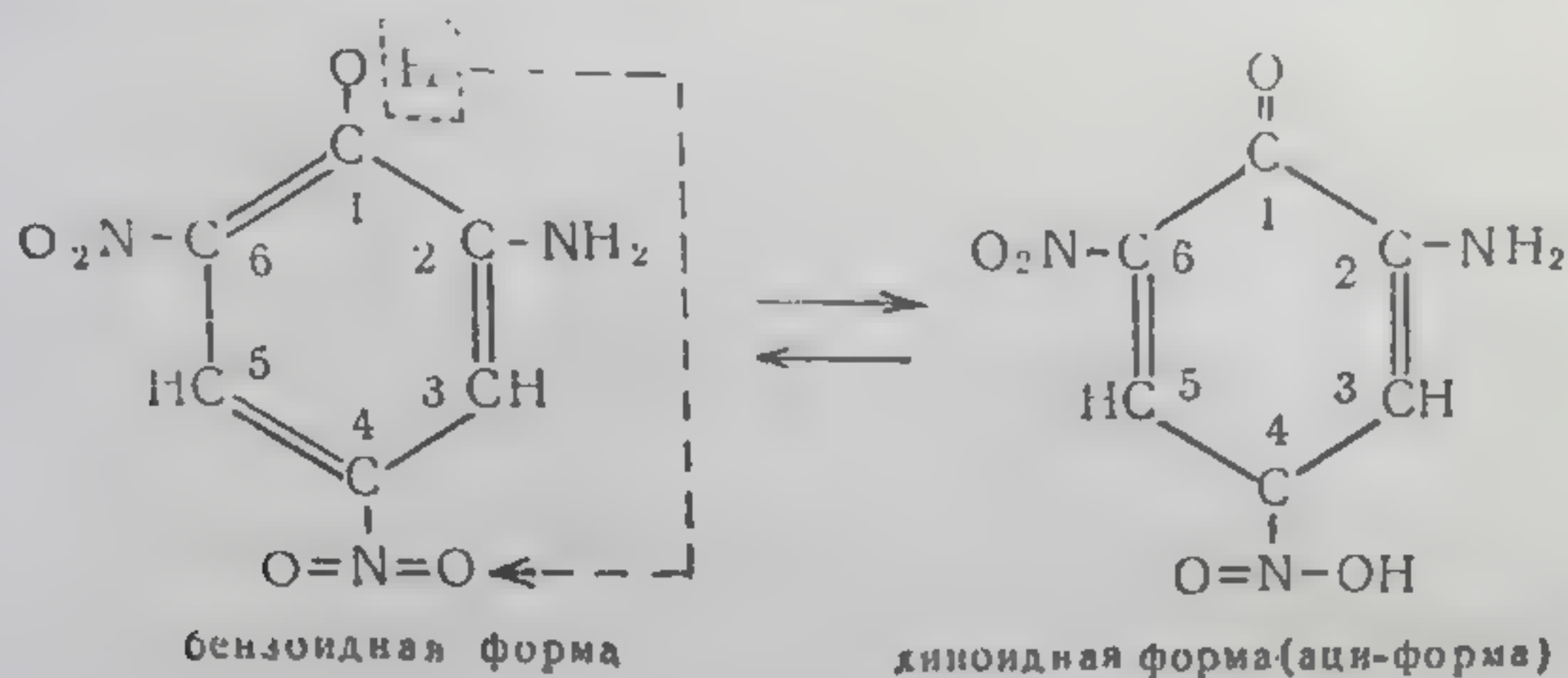
1. Пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол-1)



Исследование кислой хлороформной вытяжки на пикриновую кислоту или продукт ее восстановления—пикраминовую кислоту—производят только при условии наличия желтого или оранжевого окрашивания остатка по удалении хлороформа.

Пикриновая кислота представляет собой желтое кристаллическое вещество с температурой плавления (при осторожном нагревании) 121,8—123°. В воде при 20° растворяется 1,22% пикриновой кислоты. Значительно лучше она растворяется в органических растворителях: в 15 ч. спирта, 45 ч. эфира. В водных растворах пикриновая кислота существует в 2 таутомерных формах: бензондной и хинондной (ациформа).

В организме пикриновая кислота восстанавливается в еще более ядовитую пикраминовую кислоту—2-ампино, 4-6-динитрофенол-1



и обуславливает появление желто-оранжевой окраски кожи, белковых оболочек глаз, языка.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е. Остаток растворяют в теплой воде и производят следующие реакции:

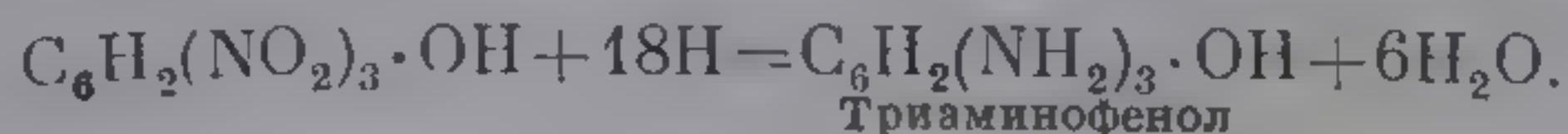
1. Часть исследуемого раствора нагревают с шерстяными (или шелковыми) и хлопчатобумажными (для контроля) нитями. В присутствии пикриновой кислоты шерстяные нити принимают интенсивно-желтое окрашивание, не исчезающее при промывании водой. Хлопчатобумажные нити при этом остаются неокрашенными. Шерсть и шелк окрашиваются еще при содержании 1 ч. пикриновой кислоты в 1 000 000 ч. раствора. В присутствии пикраминовой кислоты окраска нитей становится оранжевой. Удобство реакции заключается в том, что окрашенные в желтый или оранжевый цвет нити могут быть запаяны в узкой пробирке и приложены к акту судебнохимической экспертизы.

2. 2—3 капли исследуемого водного раствора помещают на предметное стекло и к нему добавляют 1 каплю аммиачного раствора меди, который приготавливают смешиванием равных объемов 10% раствора сульфата меди и 10% водного раствора аммиака. При наличии пикриновой или пикраминовой кислоты появляется кристаллический осадок. Под микроскопом осадок имеет вид желто-зеленых призм. Состав осадка $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2 \cdot [Cu(NH_3)_4]$.

3. 1—2 капли исследуемого водного раствора выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Добавляют 1 каплю водного раствора аммиака и 1 каплю раствора цианида калия. При выпаривании образуется темно-красный остаток, растворимый в воде с сине-фиолетовым окрашиванием. Чувствительность реакции 0,05 мг.

4. Несколько капель исследуемого раствора подщелачивают 10% раствором едкого натра, смешивают с раствором тростникового сахара или несколькими каплями раствора сульфида аммония и выпаривают на водяной бане—появляется красное или красно-оранжевое окрашивание. Чувствительность 0,05 мг.

Часть исследуемого раствора смешивают с 1—2 мл концентрированной соляной кислоты и добавляют 0,02—0,03 г цинковой пыли:



При окислении продукта восстановления пикриновой кислоты т. е. триаминфенола, появляется синее окрашивание.

Окисление продукта восстановления пикриновой кислоты возможно провести двояким путем: а) энергичным взбалтыванием с воздухом или путем повторного, медленного переливания содержимого пробирки в фарфоровую чашку и обратно; б) окислением с помощью перекиси водорода. Для этого бесцветную жидкость, полученную после обработки водородом в момент выделения, быстро отфильтровывают, нейтрализуют аммиаком, перелив в узкую пробирку, наплавают на жидкость перекись водорода—тотчас или через несколько минут на границе двух слоев жидкости появляется синее кольцо. Приведенные в пп. 1—4 реакции дают и другие полинитропроизводные: динитрокрезол $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot OH (NO_2)_2$, калиевая или аммониевая соль которого известна под названием «виктория желтый», или «виктория оранжевый», 2,4-динитро-1-нафтол—«желтый Марциуса», или «манчестерский желтый» и некоторые другие ядовитые нитрокрасители. При реакции по пункту 3 в результате окисления продуктов восстановления их получается соответственно красноватое или желто-бурое окрашивание.

Количественное определение пикриновой кислоты. Количественное определение пикриновой кислоты возможно колориметрическим методом, для чего окраску исследуемой пробы сравнивают с окраской жидкостей стандартной шкалы—ряда пробирок, содержание пикриновой кислоты в которых химиком известно.

Обнаружение и определение пикриновой кислоты в воздухе производственных помещений основано на просасывании определенного объема его через ватный тампон, промывке ваты дистиллированной водой и сравнении интенсивности окраски полученной жидкости со стандартной шкалой.

При исследовании мочи ее сильно подкисляют разведенной серной или разведенной соляной кислотой¹ и в делительной воронке повторно извлекают небольшими порциями эфира. Извлечение продолжают до тех пор, пока эфирная вытяжка при взбалтывании с небольшим количеством воды не перестанет окрашивать последнюю. При этом в первых порциях извлечения будет преобладать пикраминовая кислота, которая как слабый, а следовательно, малодиссоциированный электролит легче переходит в эфир. В последних порциях извлечения будет содержаться преимущественно пикриновая—более диссоциированная кислота.

Для очистки эфирные извлечения взбалтывают с 5% раствором едкого натра и отделяют. Эфирный слой еще раз промывают щелочью, соединяя водный остаток к ранее полученному. В водном остатке содержатся в виде солей этих кислот пикриновая и пикраминовая кислоты. Щелочные жидкости, слитые вместе, для очистки 3—4 раза повторно извлекают эфиром, затем снова сильно подкисляют серной или соляной кислотой и снова повторно извлекают эфиром. Эфирные извлечения сливают вместе, эфир удаляют, а остаток исследуют приведенными выше качественными реакциями. Затем производят количественное определение.

При желании можно разделить пикриновую и пикраминовую кислоты, собирая отдельно порции эфирных извлечений с чистым желтым окрашиванием и с оранжевым окрашиванием и исследуя эти порции по отдельности.

¹ Прибавление избытка серной кислоты (увеличение количества ионов водорода) по закону действия масс уменьшает диссоциацию слабого электролита пикраминовой кислоты и даже пикриновой кислоты и тем способствует переходу их из водного раствора в эфир.

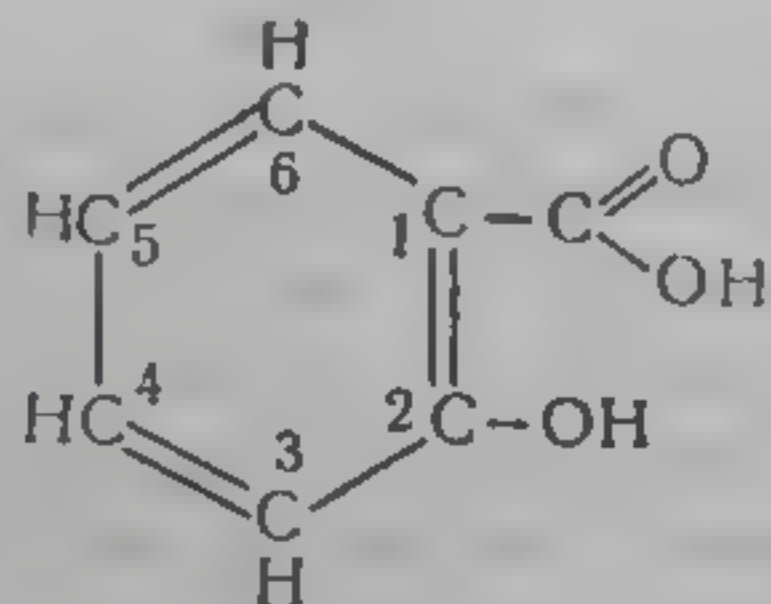
Токсикологическое значение. Пикриновая кислота и ее соли применяются при производстве взрывчатых веществ, анилиновых красителей, составов для фейерверков. Пикриновая кислота служит также для окрашивания шерсти и шелка. Применяется в фотографии, в медицине в виде мазей от ожогов.

Острых отравлений пикриновой кислотой на производствах не описано, но они возможны. Некоторые лица обладают повышенной чувствительностью к пикриновой кислоте. 1—2 г пикриновой кислоты при приеме внутрь могут вызвать отравление.

В годы первой мировой войны среди некоторых мобилизованных и в нашей стране, и за рубежом были отмечены самоотравления пикриновой кислотой с целью вызвать ложную желтуху. Однако окраски кожных покровов человека, отравленного пикриновой кислотой, и человека, больного желтухой, при тщательном наблюдении оказываются различными.

Будучи введена в организм, пикриновая кислота в нем частично восстанавливается до пикраминовой кислоты, частично выводится кишечником и главным образом мочой в виде пикриновой и пикраминовой кислот. Моча отравленных окрашена в интенсивный темно-красный цвет, обусловливаемый, по-видимому, соединением пикриновой кислоты с какими-то составными частями мочи.

2. Салициловая кислота, орто-оксibenзойная кислота (*Acidum salicylicum*)



Салициловая кислота—белое кристаллическое вещество, плавится при 159°, а затем возгоняется.

Исследование кислой хлороформной вытяжки на наличие салициловой кислоты производится при условии кристаллического строения остатка по удалении хлороформа, при специальных заданиях исследовать на ее присутствие или при каких-либо наводящих указаниях в материалах дела. В практике судебнохимического исследования салициловая кислота и ее производные встречаются главным образом либо в качестве лекарственного препарата, либо в виде консерванта пищевых продуктов, применение которого преследуется законом.

Салициловая кислота может быть изолирована из органической среды (биологический материал, пищевые продукты) как перегонкой с водяным паром, так и извлечением подкисленным спиртом или подкисленной водой. В последнем случае ее обнаруживают в кислом хлороформном извлечении.

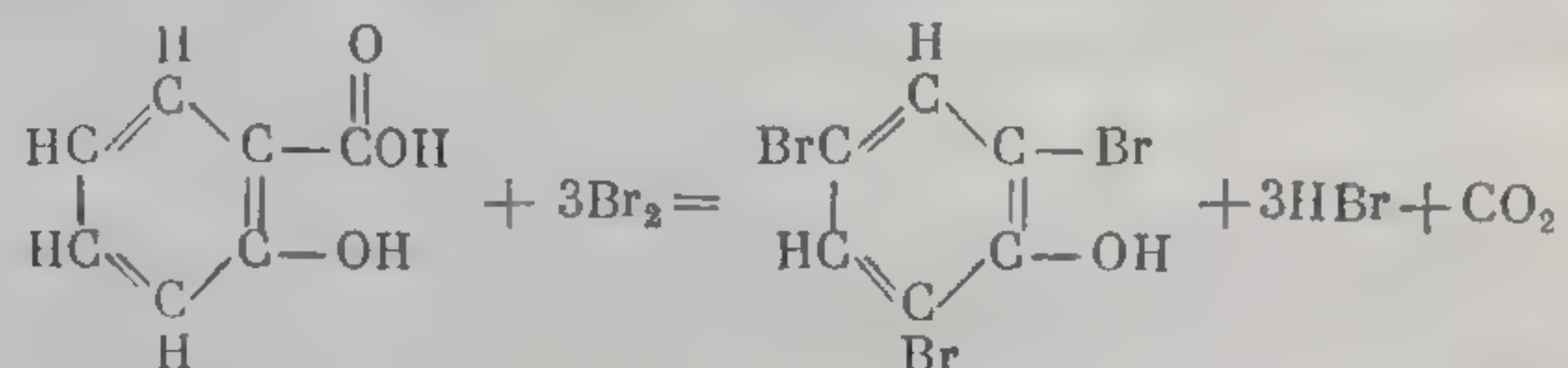
Качественное обнаружение салициловой кислоты. 1. Часть остатка по удалении хлороформа растворяют в 1—2 каплях дистиллированной (нейтральной на лакмус) воды и смешивают с 1 каплей свежеприготовленного раствора хлорида окисного желе-

за—появляется фиолетовое окрашивание, которое не исчезает от добавления винного спирта (отличие от фенола)¹.

Удобно проводить реакцию в следующей модификации: 1. Одну или несколько маленьких капель испытуемого раствора с помощью капилляра наносят на фильтровальную бумагу, которая предварительно была смочена свежеприготовленным раствором хлорида окисного железа и высушена. Фиолетовая окраска в этом случае оказывается особенно наглядной.

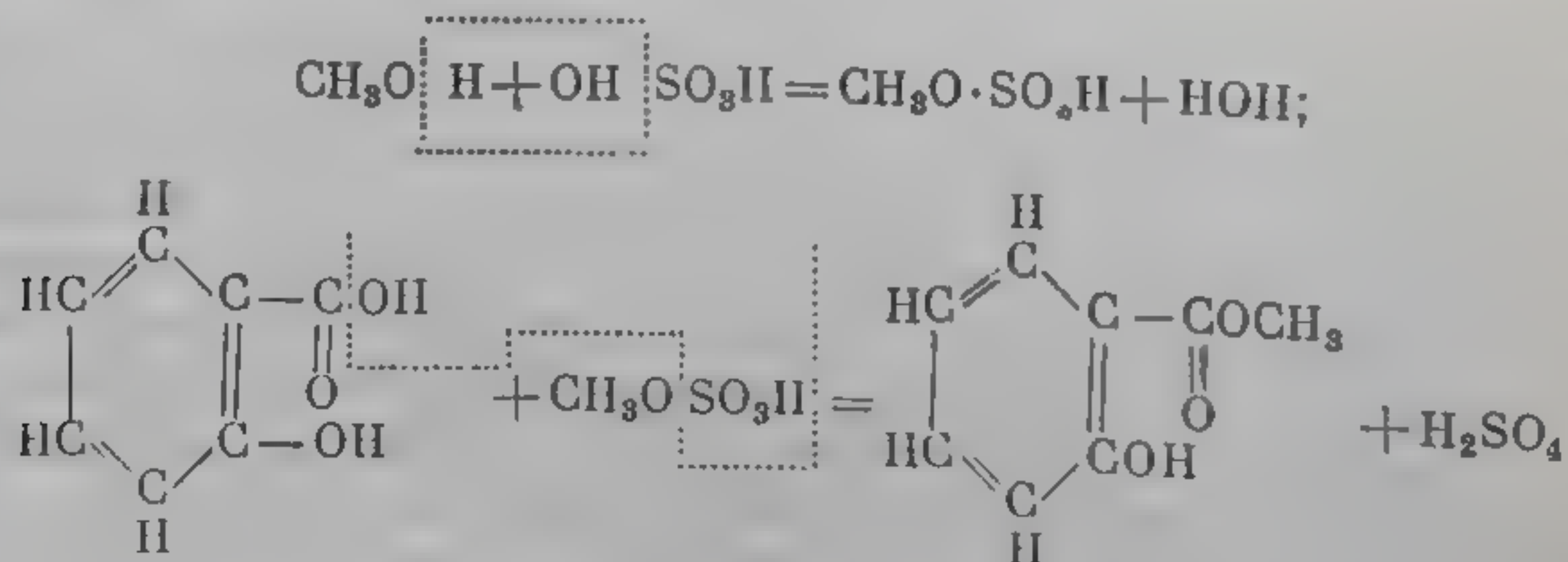
Если реакция с хлоридом окисного железа получается недостаточной, следует остаток после удаления хлороформа очистить. Для этого его обрабатывают раствором бикарбоната натрия (салициловая кислота растворяется в нем с образованием соли—отличие от фенола). Щелочной раствор для очистки повторно извлекают эфиром, затем водную жидкость сильно подкисляют серной кислотой и снова повторно извлекают эфиром. Эфирные вытяжки из кислого раствора соединяют вместе, фильтруют через возможно маленький фильтр, эфир удаляют при комнатной температуре, а остаток исследуют на наличие салициловой кислоты.

2. Часть остатка растворяют в 1—2 каплях дистиллированной воды и добавляют бромную воду. Образуется белый осадок трибромфенола, имеющий под микроскопом кристаллическое строение. Реакция дает положительный результат еще при разведении 1 : 40 000:



Кроме салициловой кислоты, реакцию образования трибромфенола дают и другие соединения—анилин, фенолы, иногда даже являющиеся естественными составными частями самого объекта судебнохимического исследования, поэтому реакции с бромной водой в данном случае придают только отрицательное значение.

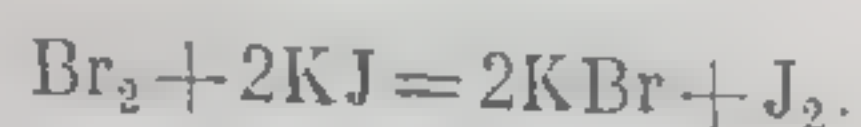
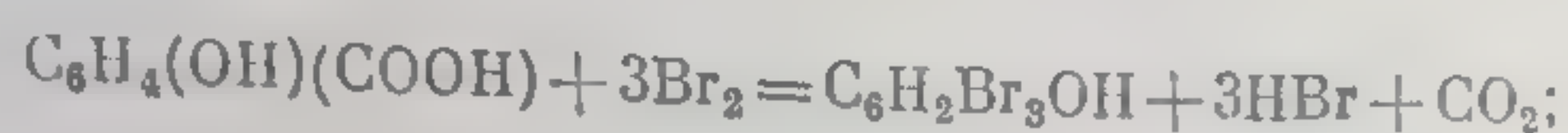
3. Часть остатка смешивают с 1—2 каплями концентрированной серной кислоты и несколькими каплями метилового спирта и нагревают на водяной бане—появляется чрезвычайно характерный запах метилового эфира салициловой кислоты:



Количественное определение салициловой кислоты. Для количественного определения салициловой кислоты

¹ Такое же окрашивание дает мальтол (метилоксипирон), который образуется при поджаривании солода (содержится в корках хлеба). Мальтол не дает красного окрашивания при нагревании с реактивом Миллона (раствор нитрата закисной и окисной ртути в азотной кислоте)—реакцию, которую дают салициловая кислота, фенолы, а также белки, содержащие тирозин $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$.

может служить титрование ее раствором едкого натра в присутствии фенол-фталейна в качестве индикатора. Возможно также бромометрическое определение салициловой кислоты, в основу которого положены следующие реакции:



Токсикологическое значение салициловой кислоты. Токсикологическое значение могут иметь как сама салициловая кислота, так и ее производные, широко применяемые в качестве медицинских препаратов: салицилат натрия (*Natrium salicylicum*), салол—салицилофениловый эфир (*Salolum, Phenylum salicylicum*), аспирин—ацетилсалициловая кислота (*Acidum acetylosalicylicum*), метилсалицилат (*Methylum salicylicum*). Поводами к судебнохимическому исследованию на наличие этих препаратов неоднократно служили: 1) преследуемое законом применение салициловой кислоты для консервирования некоторых пищевых и вкусовых продуктов, например яблочного теста (для пастилы), вин и др., передозировка таких препаратов, как аспирин, перепутывание со спиртными напитками метилсалицилата, применяемого при лечении ревматизма в качестве втираний и сохраняемого иногда дома в бутылках из-под вина или водки.

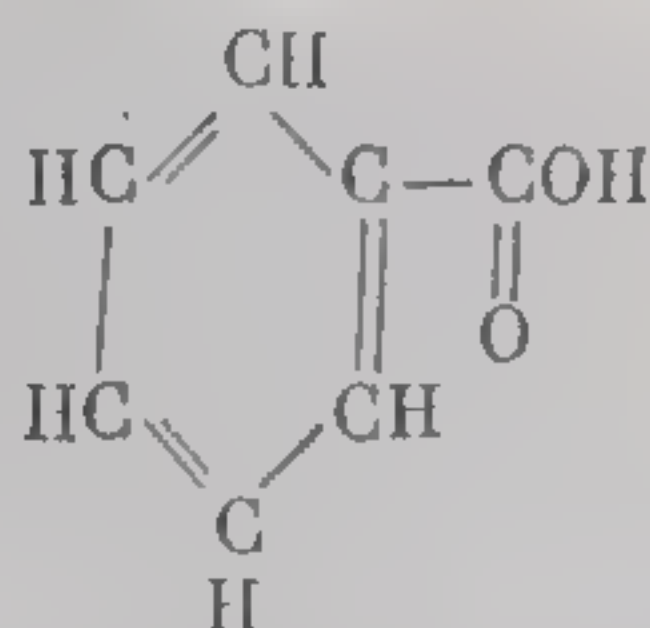
Особые случаи обнаружения салициловой кислоты. Объектами судебнохимического исследования на наличие салициловой кислоты редко являются внутренние органы трупов. В большинстве случаев это бывают либо сами препараты салициловой кислоты, либо пищевкусовые продукты или напитки, содержащие их. При специальных заданиях провести исследование того или иного пищевого продукта на наличие в нем салициловой кислоты анализ значительно упрощается. Так, при исследовании мяса, консервов, яблочного теста, пастилы, мармелада и др. 50—100 г объекта тщательно измельчают, нагревают с 1% раствором соды и фильтруют. По охлаждении водный раствор сильно, но осторожно (во избежание разбрызгивания) подкисляют разведенной серной кислотой и по удалении угольного ангидрида извлекают в делительной воронке смесью равных объемов этилового и петролейного эфиров или смесью из 3 частей петролейного эфира и 2 частей хлороформа. Эфирную вытяжку испаряют при комнатной температуре, а с остатком производят реакции на салициловую кислоту.

Для обнаружения салициловой кислоты в вине к нему прибавляют разведенную серную кислоту и салициловую кислоту повторно извлекают смесью петролейного и этилового эфиров. В случае если остаток по испарении эфирного извлечения дает от хлорида окисного железа грязноватое или черное окрашивание и осадок, жидкость разбавляют 1—2 мл раствора хлорида окисного железа, отстаивают, фильтруют через влажный фильтр и промывают фильтр водой. Фильтрат вместе с промывной водой подкисляют разведенной серной кислотой и снова повторно извлекают в делительной воронке смесью петролейного и этилового эфиров. Остатки по испарении вытяжки испытывают раствором хлорида окисного железа.

При обнаружении лишь следов салициловой кислоты в таких объектах исследования, как пиво, консервированные ягоды и др., химику необходимо быть особенно осторожным в выводе заключения и учитывать, что, во-первых, в некоторых продуктах, например ягодах, салициловая кислота может находиться, правда, в малых количествах (0,0028 г/л сока

земляники, 0,0011 г/л малины, 0,004 г/л вишни и т. д.)¹, в виде естественной составной части (содержится либо как свободная салициловая кислота, либо как метилсалицилат) и, во-вторых, некоторые химические вещества (мальтол), образующиеся в процессе обработки пищевого продукта, могут маскировать отдельные реакции на салициловую кислоту (мальтол, содержащийся в пиве, вследствие подгорания солода, дает фиолетовое окрашивание с хлоридом окисного железа).

3. Бензойная кислота (Acidum benzoicum)

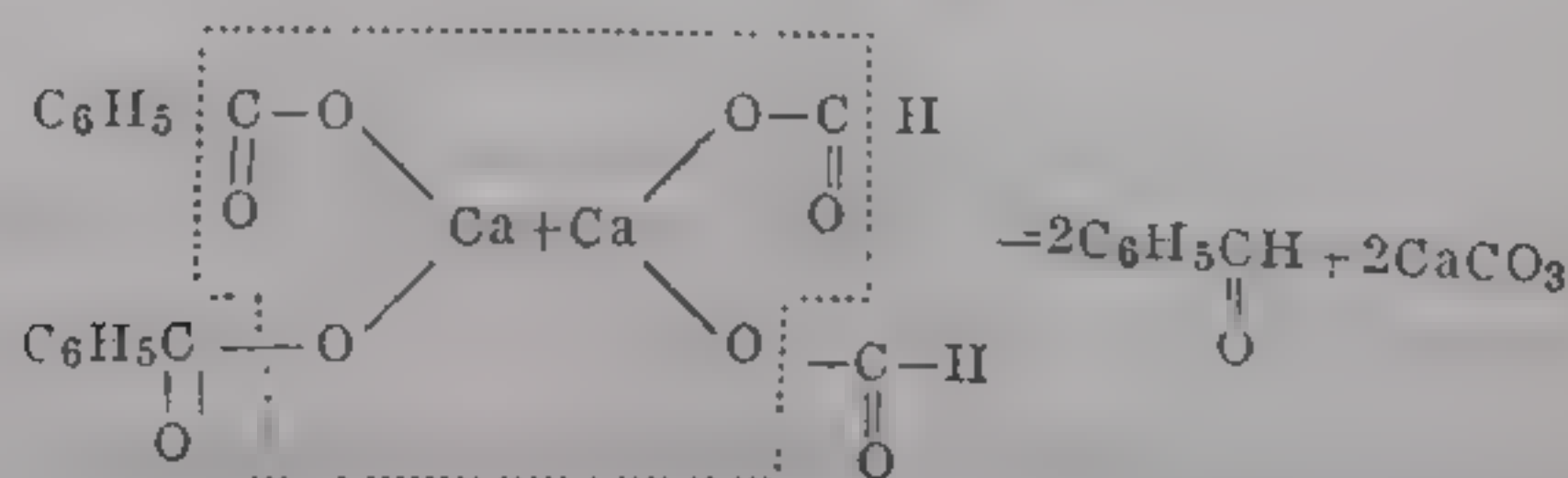
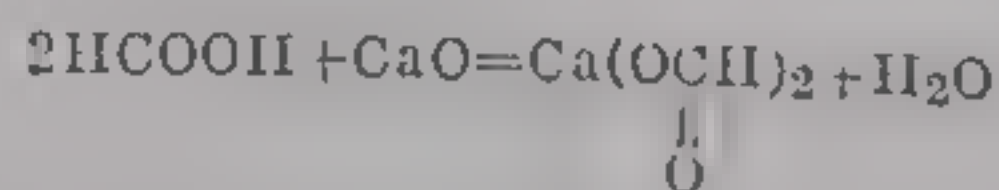
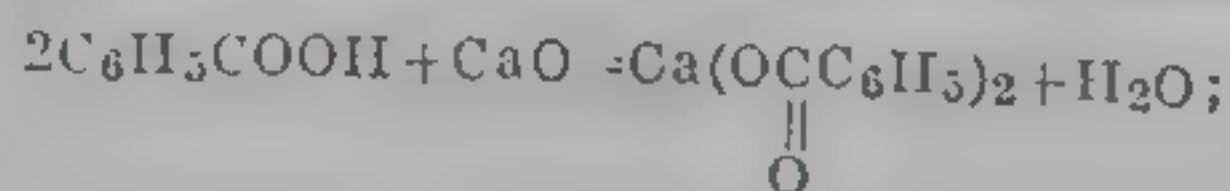


Бензойная кислота не рассматривается токсикологией как яд и случаев отравления бензойной кислотой в литературе не описано, поэтому едва ли объектами судебно-химического исследования могут явиться внутренние органы трупов, моча или рвотные массы. В качестве вещественных доказательств для исследования на бензойную кислоту могут быть направлены главным образом пищевые продукты или фруктовые воды. Поводом для такого направления может послужить подозрение, что эти пищевые продукты консервированы бензойной кислотой, что запрещается соответствующими законодательствами.

Судебнохимическое исследование на бензойную кислоту производится только при специальных указаниях. Бензойная кислота может быть изолирована из пищевых продуктов как перегонкой с водяным паром, так и извлечением подкисленным спиртом или подкисленной водой.

Качественное обнаружение бензойной кислоты.
 1. Остаток по удалении хлороформа переносят (можно его вновь растворить в хлороформе, перенести в небольшой тигелек и хлороформ испарить при комнатной температуре) в маленький фарфоровый тигель. Тигель закрывают часовым стеклом так, чтобы выпуклая поверхность его приходилась вниз. На вогнутую поверхность стекла кладут кусок мокрой фильтровальной бумаги или мокрой ваты. Тигель осторожно нагревают на песчаной бане или асбестовой сетке. При наличии бензойной кислоты на выпуклой поверхности стекла через некоторое время можно наблюдать появление возгона из длинных игольчатых кристаллов и кристаллических розеток, покрывающих выпуклую поверхность часового стекла в виде щетки, что объясняется летучестью бензойной кислоты. При достаточном количестве возгона определяют температуру плавления полученных кристаллов. Бензойная кислота плавится при 120—121°.

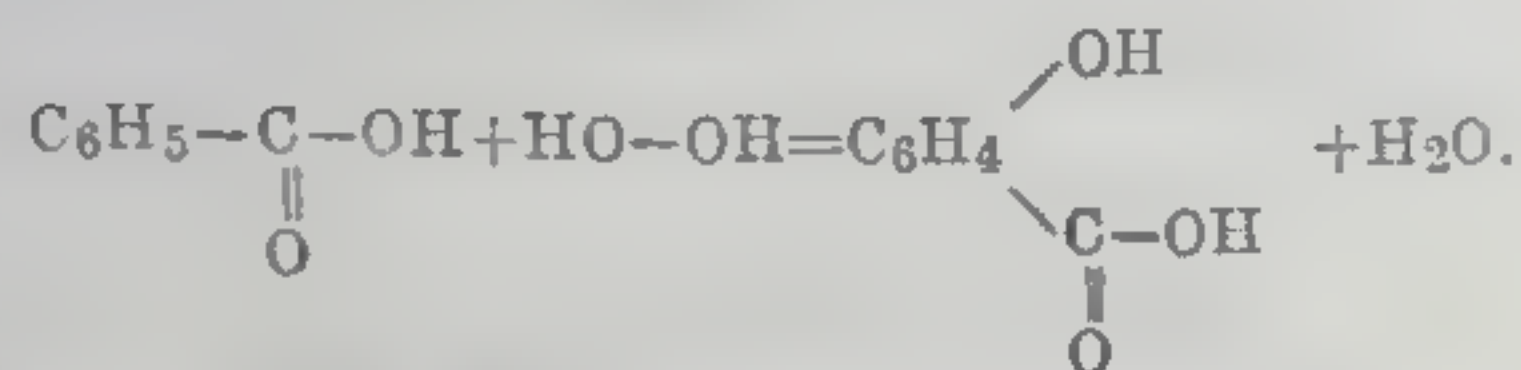
2. Часть полученного возгона смешивают с одной или несколькими каплями муравьиной кислоты, прибавляют туда же немного негашеной извести, все тщательно перемешивают, помещают в пробирку и нагревают—при наличии бензойной кислоты ощущается характерный горькоминдальный запах бензойного альдегида:



3. Часть возгона растворяют приблизительно в 10 мл дистиллированной воды, добавляют 3—5 капель разбавленного раствора хлорида окисного железа и 5 капель

¹ Товароведение пищевых продуктов. Под ред. проф. Ф. В. Церевитинова. Госторгиздат, т. II, 1949.

3% перекиси водорода, взбалтывают и оставляют все это стоять в течение 3—6 часов. В присутствии в возгоне бензойной кислоты она окисляется перекисью водорода до салициловой кислоты, с которой раствор FeCl_3 дает фиолетовое или красно фиолетовое окрашивание:

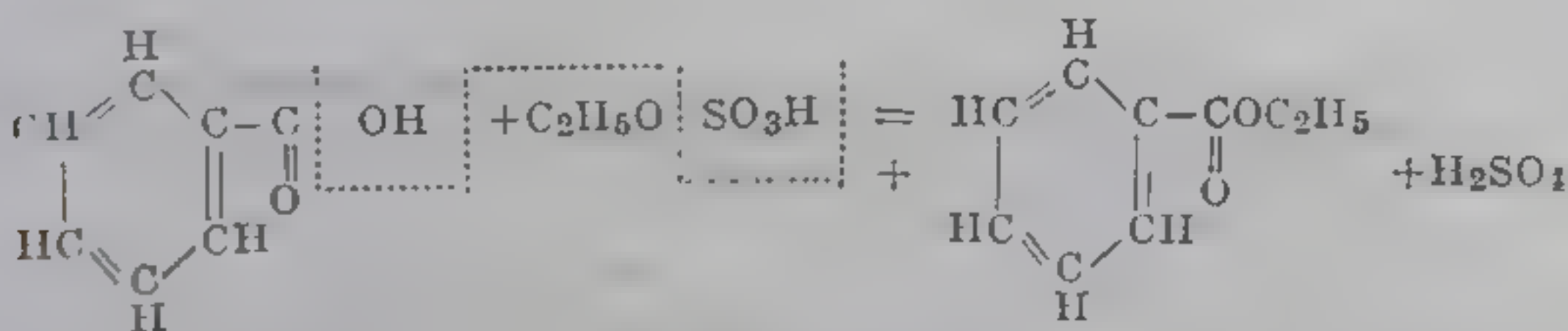
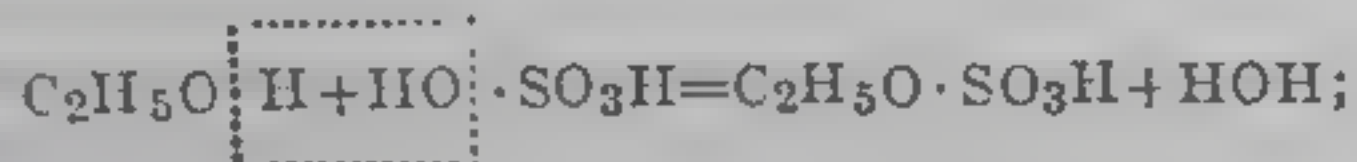


При неясном окрашивании жидкость подкисляют разведенной серной кислотой и повторно извлекают эфиром. Эфирные вытяжки сливают вместе, фильтруют через маленький складчатый фильтр и эфир испаряют при комнатной температуре. Остаток по испарении эфира растворяют в нескольких каплях воды и добавляют 1—2 капли свежеприготовленного раствора хлорида окисного железа—фиолетовое окрашивание укажет на наличие салициловой кислоты, полученной в результате окисления бензойной кислоты.

4. Часть возгона смешивают с 2 мл концентрированной серной кислоты, в которой предварительно растворено 0,2 г высушенного нитрата аммония¹, и нагревают 20 минут на кипящей водяной бане. Раствор по охлаждении разбавляют 4 мл воды, нейтрализуют аммиаком, нагревают и прибавляют сульфид аммония. Вследствие частичного восстановления образующейся динитробензойной кислоты появляется темнокрасное окрашивание:



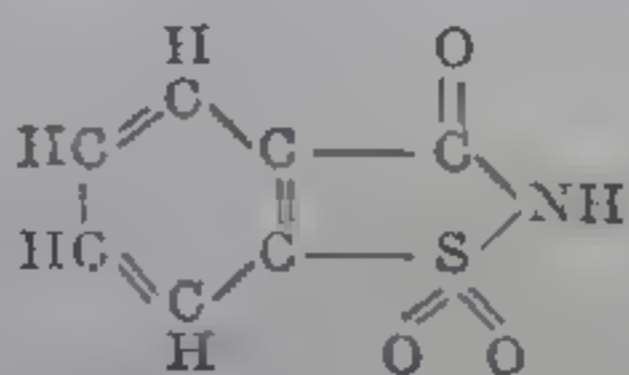
5. Часть возгона на часовом стекле или в маленькой фарфоровой чашке смешивают с 1—2 каплями концентрированной серной кислоты и несколькими каплями 95° винного спирта, затем нагревают на водяной бане—ощущается освежающий запах бензоэтилового эфира:



Количественное определение бензойной кислоты. Бензойная кислота изолируется из определенной навески пищевого продукта по описанному выше. Остаток по удалении органического растворителя обрабатывают спиртом и титруют 0,1 н. или 0,01 н. раствором едкого натра до сохраняющегося розового окрашивания при индикаторе фенолфталеине.

При следах бензойной кислоты, обнаруженной в объекте исследования, химик должен проявлять особую осторожность при даче заключений, так как следы бензойной кислоты могут находиться, например, в растительном материале, в виде естественносодержащейся части (брусника содержит 0,05—0,14 г свободной бензойной кислоты на 100 г ягод и 0,03—0,12 г в виде глюкозида—вакциниины, клюква содержит 0,01—0,04 г свободной бензойной кислоты на 100 г ягод и 0,01—0,02 г в виде вакциниины)².

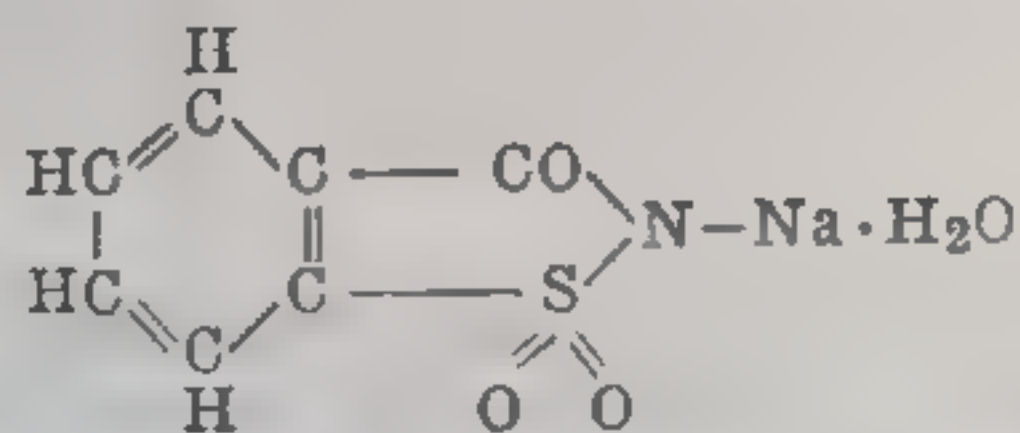
4. Сахарин (Saccharinum)



¹ Ранее применялся нитрат калия, который заменен нитратом аммония, легче растворимым в серной кислоте.

² Товароведение пищевых продуктов. Под ред. проф. Ф. В. Церевитинова. Госторгиздат, 1949, т. 2, стр. 25.

Сахарин представляет собой имид орто-сульфобензойной кислоты (бензосульфимид). Это—белый кристаллический порошок чрезвычайно сладкого вкуса. Сахарин в 550 раз слаще тростникового сахара. Температура плавления 220—222° (при разложении)¹. Атом водорода в имидной группе легко замещается металлами. Лучше растворяется в воде и применяется наряду с сахарином натриевое производное сахарина известное под названием кристаллозы:



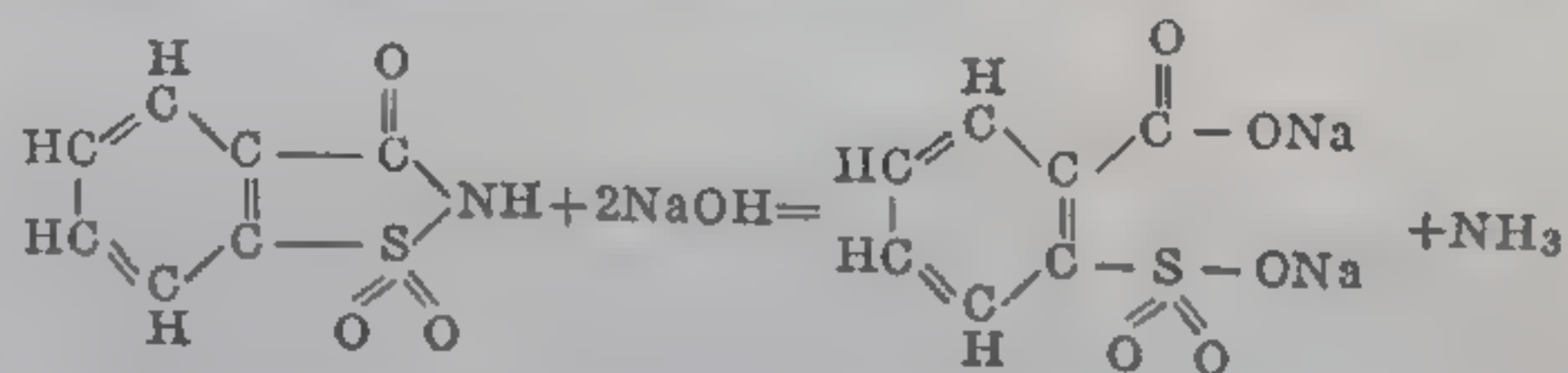
Сахарин и кристаллоза не рассматриваются в токсикологии как яды. Они относятся к вкусовым веществам и назначаются больным диабетом вместо сахара. Из организма сахарин выделяется почками в неизмененном состоянии. Имели место случаи, когда сахарин применялся как суррогат сахара, что преследуется законом. В связи с этим перед судебными химиками может быть поставлен вопрос о химическом доказательстве сахарина в пищевых продуктах, винах, фруктовых водах и т. п.

Судебнохимическое исследование на наличие сахарина производится только при специальных заданиях органов дознания, судебпоследственных органов или прокуратуры. Наводящие указания могут быть также и в материалах дела.

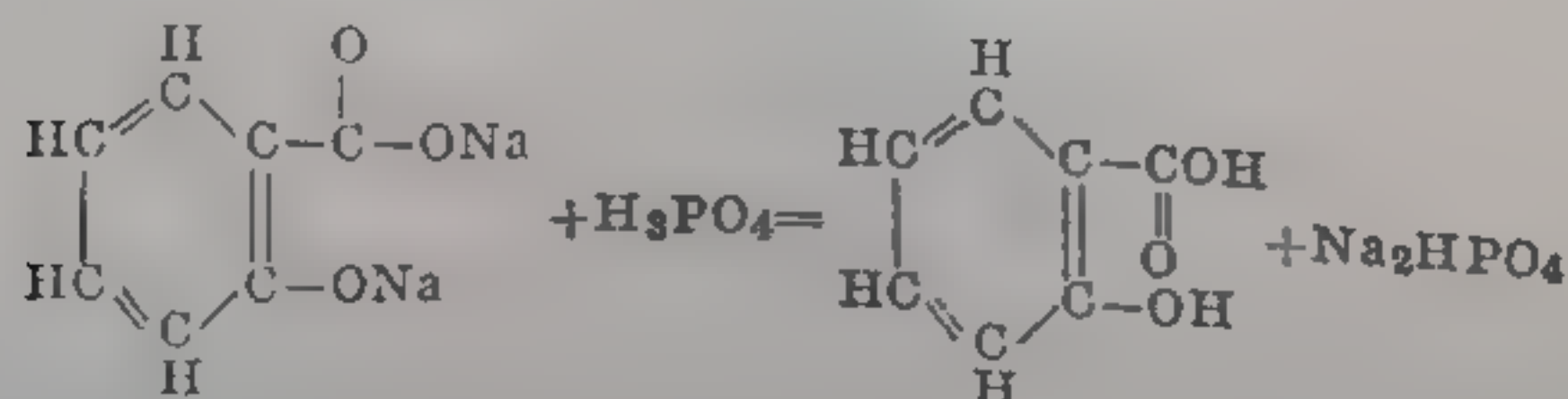
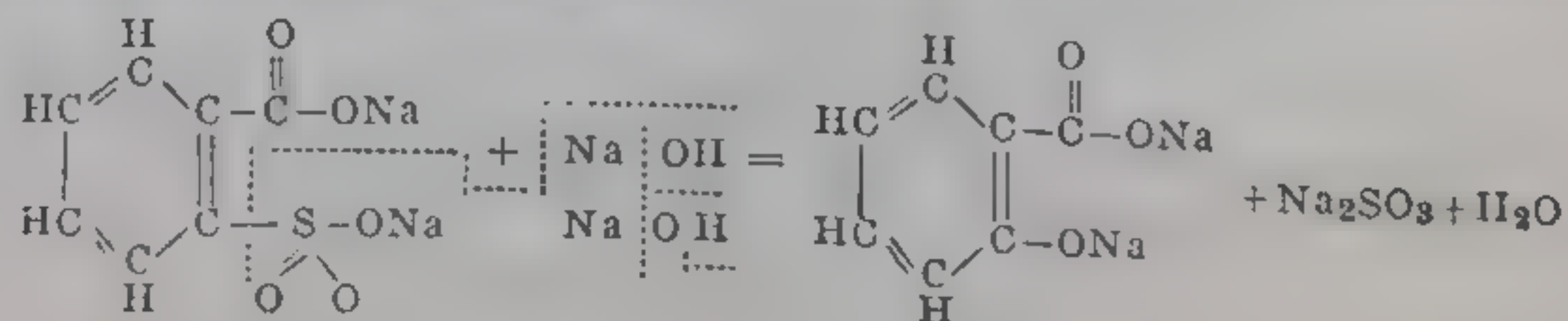
Для изолирования сахарина из пищевых продуктов применяют экстрагирование водой (сахарин растворяется в 350 г холодной и 30 г горячей воды, кристаллоза растворяется в 1,5 ч. воды). Для этого продукт тщательно измельчают, обрабатывают водой (1:2 или 1:12, смотря по характеру объекта) и отфильтровывают. Фильтрат или первоначальную жидкость при исследовании таких объектов, как квас или фруктовая вода, подкисляют разведенной серной кислотой и повторно извлекают смесью петролейного и этилового эфиров. Вытяжки сливают вместе, промывают по возможности малым количеством воды, фильтруют через маленький сухой фильтр и испаряют при комнатной температуре. Остаток растворяют в возможно малом количестве воды и исследуют пробой на вкус, а также и химическими реакциями.

1. Небольшое количество водного раствора берут при помощи тоненькой стеклянной палочки и пробуют на вкус—вкус должен быть резко сладкий.

2. Половину водного раствора смешивают с 10% раствором едкого натра (не содержащим сульфатов), осторожно выпаривают досуха в фарфоровом тигле, а остаток сплавляют при 270° на песчаной бане. Сплав по охлаждении растворяют в горячей воде, подкисляют разведенной фосфорной кислотой и по охлаждении повторно извлекают эфиром. Эфирную вытяжку испаряют при комнатной температуре и с остатком производят реакции на наличие салициловой кислоты:



При дальнейшем сплавлении с NaOH и подкислении полученного продукта фосфорной кислотой проходят следующие реакции:



¹ Разложению сахарина предшествует возгонка. Возгон состоит из удлиненных или коротких широких призм с косыми поверхностями на концах.

Предварительным исследованием убеждаются в том, что остаток первоначального извлечения объекта смесью петролейного и этилового эфиров сам не дает реакции на салициловую кислоту.

В случае предварительного обнаружения салициловой кислоты ее для дальнейшего исследования на сахарин удаляют. Остаток эфирного извлечения смешивают с 10% серной кислотой, прибавляют насыщенный раствор перманганата калия до сохранения красной окраски (окисление можно провести и бромной водой). При этом салициловая кислота разрушается вследствие окисления. Жидкость после охлаждения повторно извлекают эфиром, фильтруют через сухой фильтр и фильтрат испаряют. Остаток растворяют в 2 мл воды и при наличии сладкого вкуса сплавляют с едким натром, поступая далее, как было описано выше.

Переведя сахарин в салициловую кислоту, водную жидкость после извлечения эфиром смешивают с бромной водой, не содержащей серной кислоты; кипятят до удаления брома, подкисляют разведенной соляной кислотой и хлоридом бария осаждают серную кислоту, образовавшуюся в результате окисления сахарина.

При исследовании на наличие сахарина вин дубильные и красящие вещества, входящие в их состав, предварительно осаждают ацетатом свинца. Избыток свинца удаляют переводом ацетата свинца в сульфат свинца при помощи разведенной серной кислоты, а далее исследуют по описанному выше.

Количественное определение сахарина. В большинстве случаев при судебнохимических исследованиях ограничиваются качественным обнаружением сахарина. В случае необходимости количество сахарина может быть определено по сульфату бария или по салициловой кислоте, образовавшимся при окислении сахарина. Для определения сахарина по сульфату бария остаток после удаления растворителей сплавляют с содой и натриевой селитрой. Сплав обрабатывают водой, подкисляют соляной кислотой и сульфаты осаждают хлоридом бария.

Другим путем перевода сахарина в салициловую кислоту является окисление перекисью водорода. Для этого остаток после испарения эфирного извлечения растворяют в 1—2 мл воды, прибавляют 1—2 капли раствора хлорида окисного железа и 2—4 капли перекиси водорода. При стоянии, еще лучше — при нагревании, появляется фиолетовое или красно-фиолетовое окрашивание. Предварительно убеждаются в отсутствии в объекте салициловой и бензойной кислот.

5. Барбитуровая кислота и ее производные

Барбитураты занимают большое место в практике судебнохимических лабораторий. Исследование на наличие их является обязательным при анализе внутренних органов трупов людей, рвотных масс, мочи и других подобных объектов, что может быть произведено, конечно, если после удаления органического растворителя (хлороформа или эфира) на часовом стекле или в чашке Петри имеется остаток, хотя бы даже в виде следов. Токсикологическое, а следовательно, и судебномедицинское и судебнохимическое значение в настоящее время имеют веронал, мединал, люминал, гексенал, барбитал, этаминал-натрий, или нембутал, и квинтал, или ноктал.

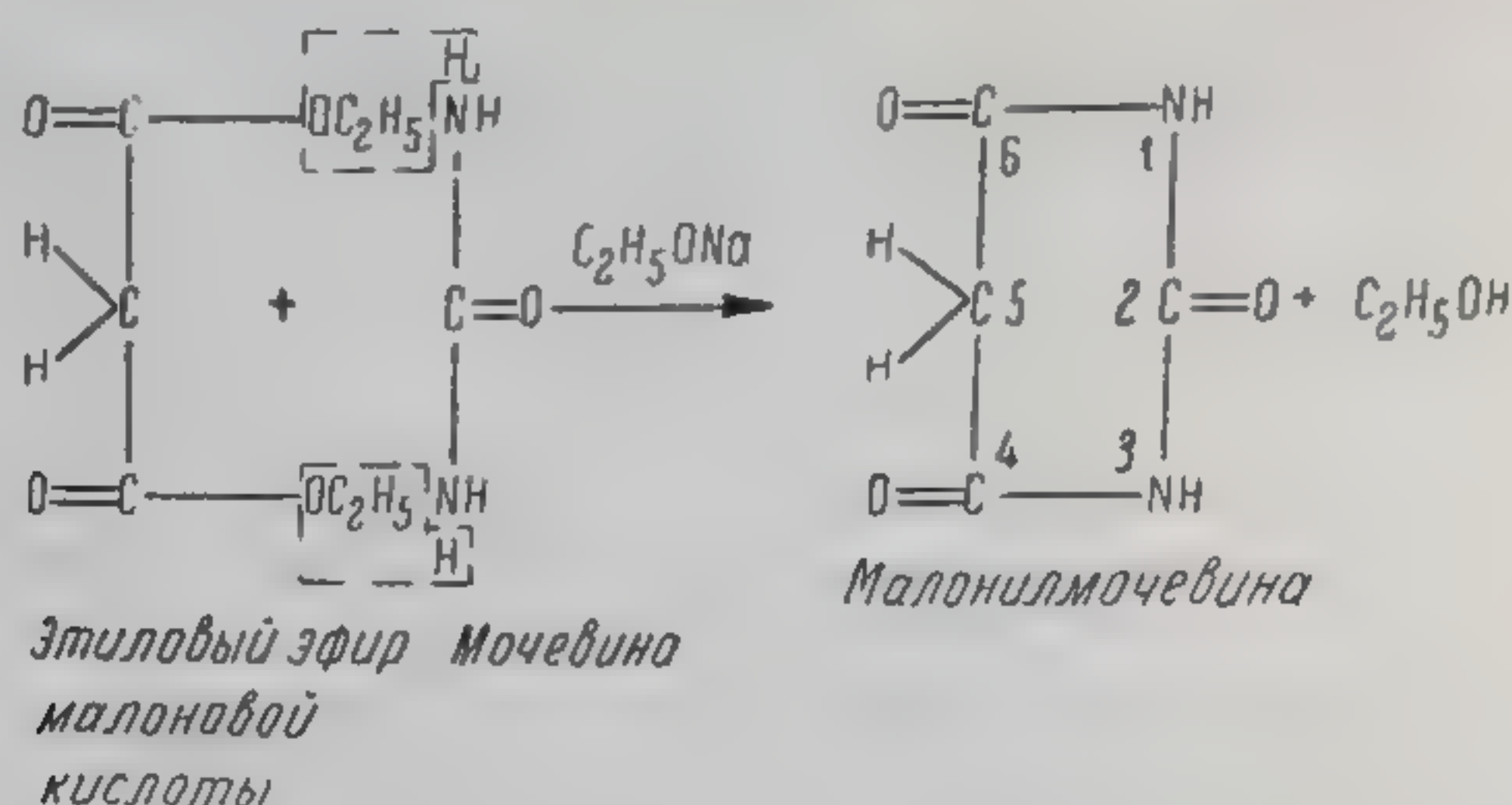
Экстрагирование барбитуратов из биологического материала производится либо подкисленным спиртом, либо подкисленной водой. При этом то один, то другой метод оказывается наиболее удобным для того или иного препарата барбитуровой кислоты.

Из кислого остатка после удаления белков и спирта барбитураты извлекают хлороформом, а при специальных задачах (исследовать на наличие производных барбитуровой кислоты) еще лучше применять этиловый эфир.

Некоторые свойства барбитуровой кислоты и ее производных

Барбитуровая кислота по своему химическому строению принадлежит к уреидам типа циклических уреидов и, являясь производным малоновой кислоты, может рассматриваться как малонилмочевина. Последнее

подтверждается и синтезом барбитуровой кислоты по схеме:

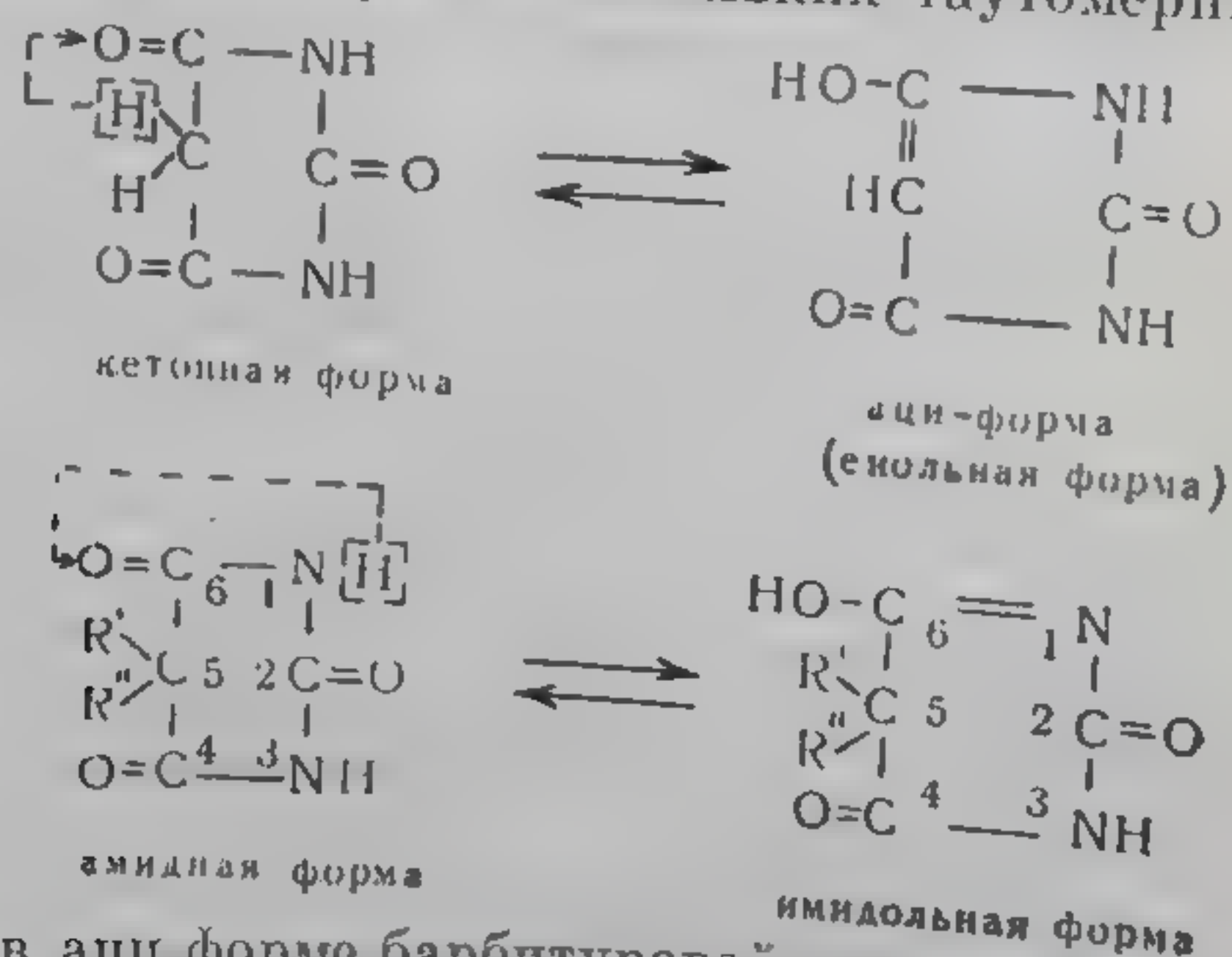


Барбитуровая кислота представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 245°. Она растворяется в холодной воде и особенно легко в горячей. При охлаждении из горячих водных растворов выпадает в виде кристаллов, по своей форме напоминающих лиру (лира по-гречески барбитос).

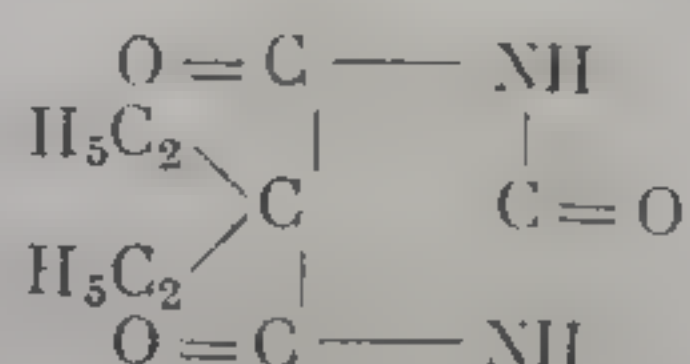
Атомы водорода метиленовой группы в положении 5 являются очень подвижными и способны легко замещаться. Замещением водорода в группе CH_2 различными радикалами было синтезировано большое количество барбитуратов: веронал (первый барбитурат, полученный синтетически в 1881 г.), люминал, барбамил, тексенал и др., представляющие интерес в судебнохимической экспертизе.

В медицинской практике из большого количества производных барбитуровой кислоты применяются лишь немногие.

Барбитуровая кислота и в несколько меньшей степени ее производные обладают кислотными свойствами. Это объясняется тем, что в водных растворах кислота существует в нескольких таутомерных формах:

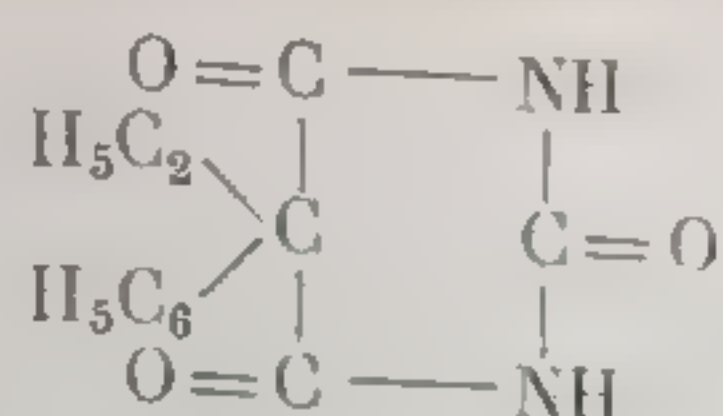


Группа OH в аци форме барбитуровой кислоты напоминает по своим свойствам фенольный гидроксил. Водород этой группы способен отщепляться в виде иона и обуславливает кислотные свойства барбитуровой кислоты¹. Производные барбитуровой кислоты хотя и в меньшей степени (отсутствие метиленовой группы с подвижными атомами водорода), но также способны к енолизации. Поэтому, например, веронал (диэтил-барбитуровая кислота)

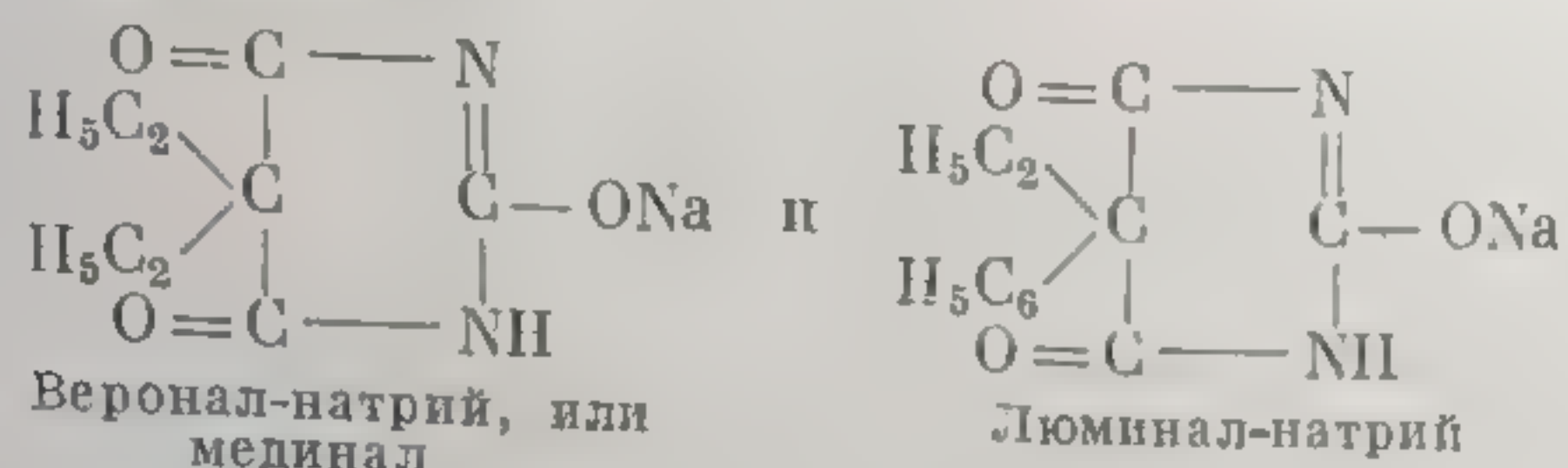


¹ По кислотным свойствам барбитуровая кислота в 5—6 раз сильнее уксусной.

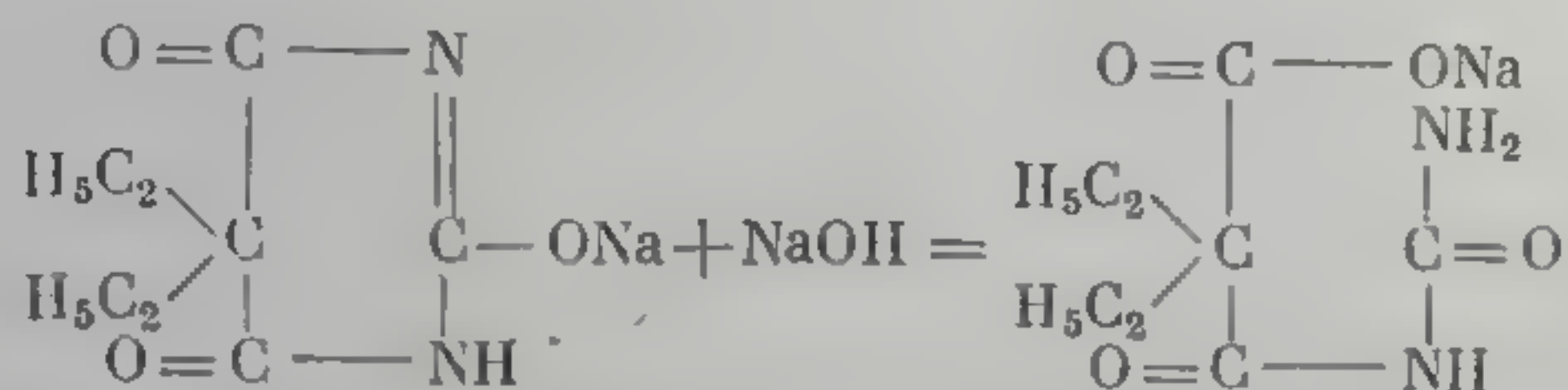
и люминал (фенилэтилбарбитуровая кислота)



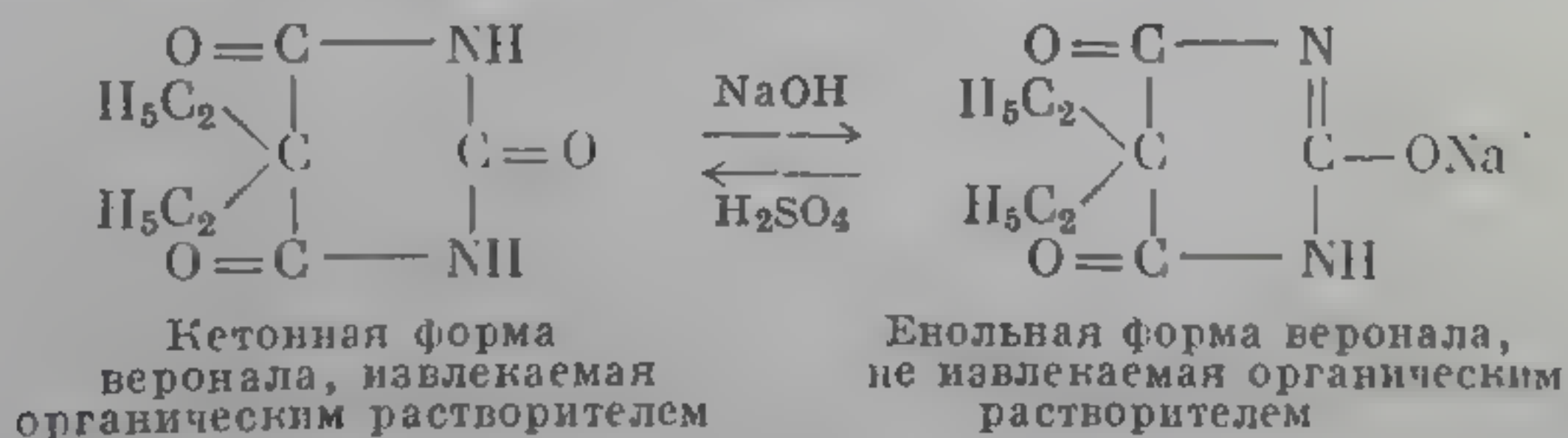
обладают в водных растворах слабокислой реакцией на лакмус и дают солеобразные соединения:



Натриевые производные барбитуратов не отличаются прочностью. Вследствие гидролиза водные растворы этих производных дают щелочную реакцию по фенолфталеину. При нагревании натриевых производных барбитуровой кислоты и даже просто при длительном стоянии этих растворов может произойти разрыв кольца и разрушение барбитурата:



Свойство барбитуровой кислоты и ее производных к кетосольной таутомерии и способность при экстрагировании органическим растворителем переходить в кислое хлороформное извлечение и не переходить в щелочное используется в аналитической практике, например при очистке кислых хлороформных вытяжек веронала:



По физическим свойствам все интересующие в настоящее время судебнохимическую экспертизу барбитураты являются твердыми, в большинстве случаев кристаллическими порошками, без запаха (за исключением тиопентала-натрия), более или менее горького вкуса.

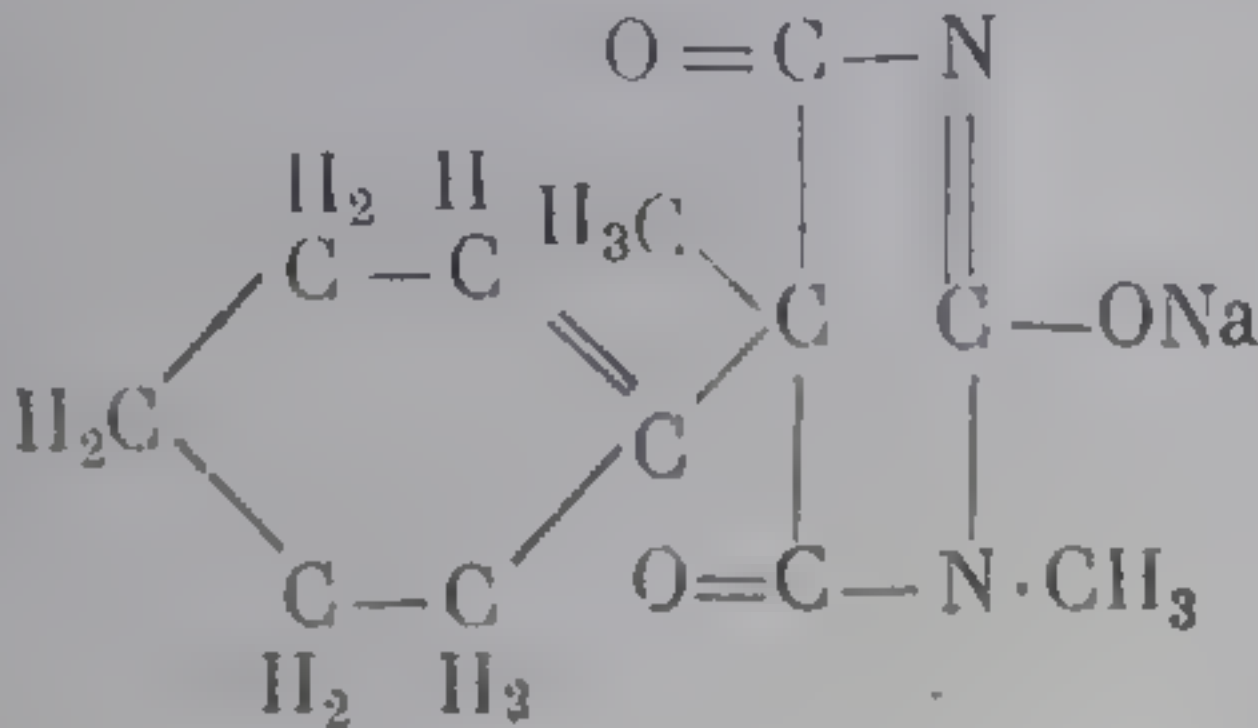
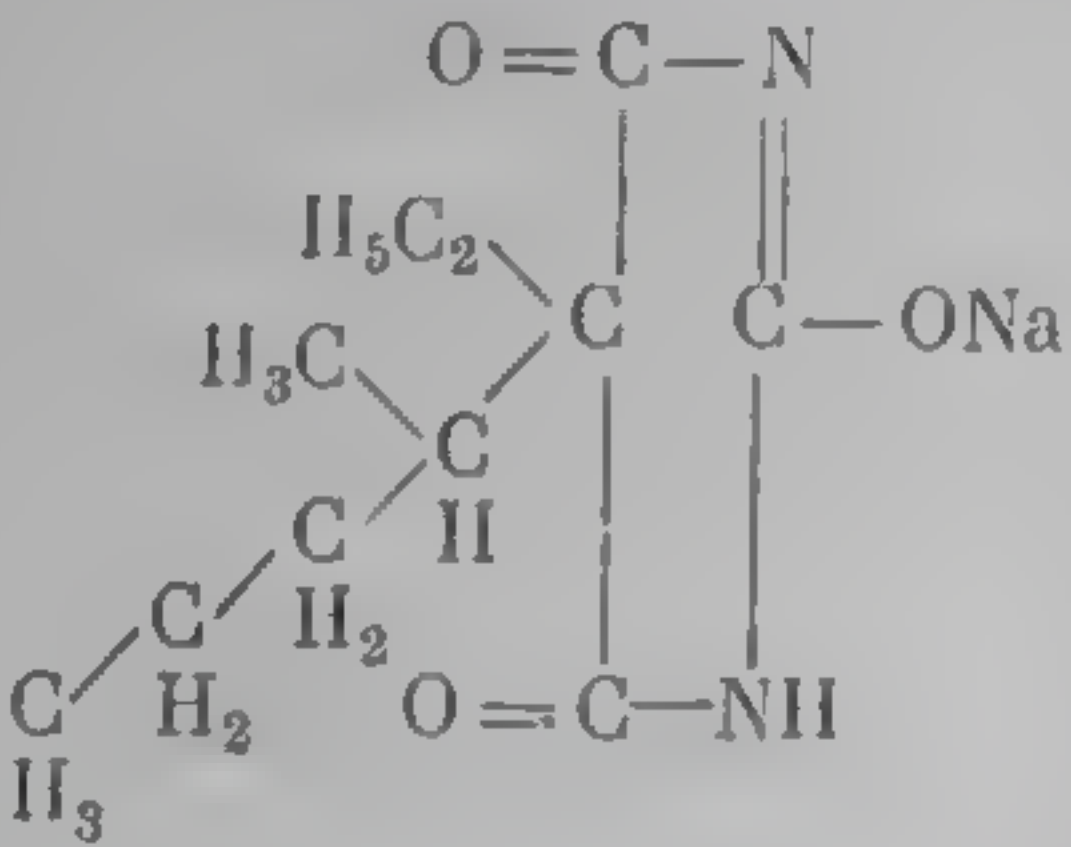
В табл. 3 приводятся для сравнения некоторые данные о барбитуратах, представляющих наибольший интерес для судебной химии.

Все барбитураты хорошо растворяются в щелочах как едких, так и углекислых. В концентрированной серной кислоте барбитураты растворяются, давая бесцветные растворы, за исключением фенадорма (этилциклогексенилбарбитуровой кислоты), растворяющегося в серной кислоте с красным окрашиванием. При разбавлении сернокислых растворов водой каждый барбитурат выпадает в виде характерных кристаллов или сростков их, форма которых часто бывает специфична только для определенного вида барбитурата и представляет поэтому большой интерес для судебной и аналитической химии. Большинство барбитуратов хорошо

Свойства токсикологически важных барбитуратов

№ п п	Название препарата	Формула строения	Физические свойства	Темпера- тура плавления кислот- ной формы	Растворимость				Высшая доза		Примечание
					в воде	в спирте	в хло- рофор- ме	в эфи- ре	разо- вая	суточ- ная	
1	Веронал (Vero- nalum), ди- этилбарбиту- ровая кислота	$ \begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{NH} \\ \quad \\ \text{H}_5\text{C}_2 \quad \text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{H}_5\text{C}_2 \quad \text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH} \end{array} $	Белый кри- сталличес- кий поро- шок слабо горького вкуса, без запаха	189—191°	Хо- лод- ной 1 : 170 Кипя- щей 1 : 15	1 : 14	1 : 175	1 : 22	0,75	1,5	Относится к списку Б ядо- витых и силь- нодействующих веществ. Из ор- ганизма выво- дится медленно
2	Мединал (Medi- nalum), ди- этилбарбиту- рат натрия	$ \begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{N} \\ \quad \\ \text{H}_5\text{C}_2 \quad \text{C} \quad \text{C}-\text{ONa} \\ \quad \\ \text{H}_5\text{C}_2 \quad \text{C} \quad \text{C}-\text{ONa} \\ \quad \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH} \end{array} $	То же		Хо- лод- ной 1 : 5 Горя- чей 1 : 25	Труд- норас- твори- м		Не- рас- твори- м	1,0	2,0	Относится к списку Б
3	Люминал (Lumi- nalum), фенил- этилбарбиту- ровая кислота	$ \begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{NH} \\ \quad \\ \text{H}_5\text{C}_2 \quad \text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{H}_5\text{C}_6 \quad \text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH} \end{array} $	То же	174—177°	Хо- лод- ной 1 : 1100 Кипя- щей 1 : 40	1 : 10	1 : 120	1 : 19	0,3	0,6	Относится к списку Б. В организме из- меняется мало. Выводится с мо- чей. Обладает ку- мулятивными свойствами
4	Барбамил (Bar- batulum), ами- тал-натрий, натриевая соль этилизеоамил- барбитуровой кислоты	$ \begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{N} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{C} \quad \text{C}-\text{ONa} \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H}_5\text{C}_2 \quad \text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H}_5\text{C}_2 \quad \text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH} \end{array} $	Белый аморф- ный поро- шок без за- паха	141°	Хо- лод- ной 0,64 : 1000	Рас- твори- м	Мало- рас- твори- м		0,5	1	Относится к списку Б

Продолжение табл. 3

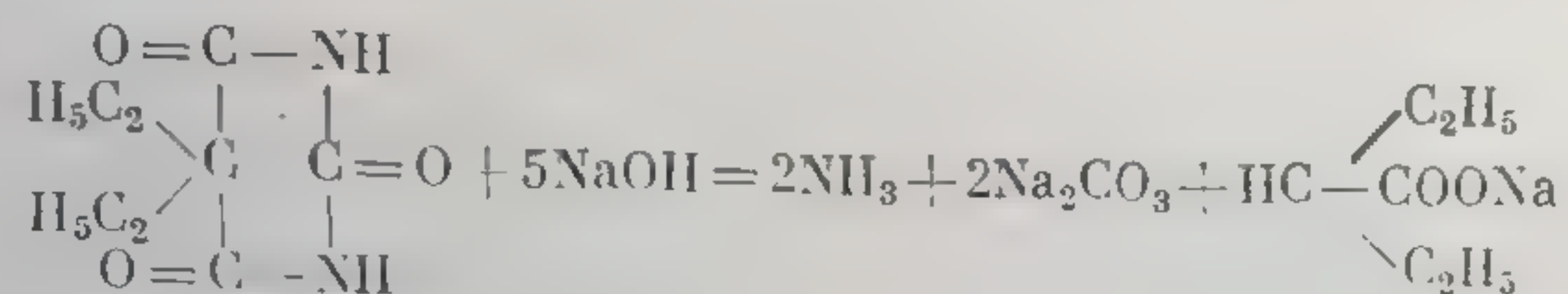
№ п/п	Название препарата	Формула строения	Физические свойства	Темпера- тура плавления кислот- ной формы	Растворимость				Высшая доза		Примечание
					в воде	в спирте	в хло- рофор- ме	в эфире	разо- вая	суточ- ная	
5	Гексенал (Hexenalum), натриевая соль метилциклогексенилметил-N-барбитуровой кислоты		Белый или слабо желтоватый кристаллический порошок, расплывающийся на воздухе, слабо горьковатого вкуса, без запаха	143 -146°	Рас- тво- рим	Рас- тво- рим		Не- рас- тво- рим	1,0 (в вещу)		Относится к списку Б. Расплавается на воздухе, разлагается углекислотой воздуха. Выпускается в ампулах с содержанием 1 г сухого вещества. В организме быстро разрушается
6	Этаминал-натрий (Aethaminatum), натриевая соль 5,5-этил-(1-метилбутил)-барбитуровой кислоты		Белый кристаллический порошок горького вкуса, без запаха	129,5°	То же	То же		То же			Относится к списку Б

Продолжение табл. 3

№ п/п	Название препарата	Формула строения	Физические свойства	Темпера- тура плавления кислот- ной формы	Растворимость				Высшая доза		Примечание
					в воде	в спир- те	в хлоро- форме	в эфи- ре	разо- вая	суточ- ная	
7	Тиопентал-нат- рий (Thiopent- alum), нат- риевая соль 5,5- этил-(метил- бутил)-тио- барбитуровой кислоты	$ \begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{N} \\ \\ \text{H}_3\text{C}_2 \diagup \text{C} \diagdown \text{CSNa} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \diagup \text{H} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{O}=\text{C}-\text{NH} \\ \\ \text{H}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Гигроскопи- ческий по- рошок жел- товато-бе- лого цвета со слабым запахом се- ры	156—159°	Лег- ко- рас- тво- рим	Лег- ко- рас- тво- рим		Не- рас- тво- рим			Относится к списку Б. Быстро разру- шается и выво- дится из ор- ганизма. Рас- творы нестой- ки. Выпускает- ся в ампулах по 0,5 и 1 г и флаконах по 10—20 мл
8	Квиэтал (Quie- talum), 5-изо- пропил-β-бром- аллилбарби- туровая кисло- та	$ \begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{NH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \diagup \text{C} \diagdown \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH} \end{array} $	Белый кри- сталличе- ский поро- шок горь- кого вкуса, без запаха	174—176°	Труд- но- рас- тво- рим	То же	Труд- но- рас- тво- рим	Мало- рас- тво- рим			Относится к списку Б

растворимы в спирте, этилацетате, несколько хуже—в эфире и хлороформе.

При продолжительном кипячении со щелочами или сплавлении с ними все барбитураты разлагаются, выделяя при этом NH_3 . При охлаждении и последующем подкислении минеральной кислотой выделяется угольный ангидрид и органическая кислота:



Образующаяся при разложении веронала диэтилуксусная кислота узнается по характерному запаху жирной кислоты.

Продуктом разложения люминала является фенилэтилуксусная кислота, амитала—этилизоамилуксусная кислота и т. д. Часто продукты разложения различных барбитуратов обладают похожим запахом, что ограничивает возможность использования этого свойства барбитуратов для аналитических целей.

Одним из характерных свойств всех барбитуратов является их способность возгоняться без разложения, что используется в аналитической практике как в целях очистки, так и для идентификации отдельных производных.

Очистка кислого хлороформного или эфирного извлечения от балластных веществ. Очистка может быть осуществлена двояким способом: а) путем повторного извлечения органическим растворителем из водного остатка, полученного после подщелачивания едким натром, если необходимо—профильтрованного, а затем подкисленного разбавленной минеральной кислотой; б) путем возгонки.

Для возгонки крупинку остатка помещают на предметное стекло. Сверху на него накладывают другое предметное стекло, положив на один из концов первого спичку или тонкую стеклянную палочку, чтобы верхнее стекло не касалось возгоняемого вещества. На верхнее стекло помещают для охлаждения кусочек влажной фильтровальной бумаги, а нижнее стекло нагревают на пламени микрогорелки. Еще лучше между двумя стеклами поместить так называемую газовую камеру, представляющую собой кусок стеклянной трубки диаметром около 1,5—2 см и высотой не более 1 см с хорошо притертыми краями, воспроизводя в остальном опыт так, как это описано выше.

При выборе метода очистки кислого хлороформного или эфирного извлечения учитывают количество остатка, применяя при большом остатке возгонку, а при малом—последовательное извлечение из подщелоченного и подкисленного раствора.

Качественное обнаружение производных барбитуровой кислоты. Все химические реакции на барбитураты можно разделить на 2 группы: общие реакции обнаружения барбитуратов и частные реакции.

I. Общая реакция барбитуратов с аммиачным раствором кобальта и выделение кислотной формы барбитурата

Реакция барбитуратов с аммиачным раствором кобальта основана на способности барбитуратов давать с солями тяжелых металлов простые и комплексные соли¹. К части остатка, полученного по удалении хлороформа или эфира из кислого раствора, помещенного в фарфоровую чашку, подводят с помощью стеклянной палочки смесь (1 : 1) из 1% раствора нитрата кобальта и 25% раствора аммиака, приготовленную перед употреблением, — при наличии барбитуратов постепенно появляется красно-фиолетовое окрашивание, усиливающееся при стоянии (реакция Харри в модификации А. И. Костяковой). Красно-фиолетовое окрашивание объясняют образованием соединений типа $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \cdot \text{OH} \cdot \text{Barb}_2$ ².

Реакция может быть выполнена на фильтровальной бумаге. Для этого фильтровальную бумагу заранее обрабатывают 1% раствором нитрата кобальта в метиловом спирте и высушивают. На подготовленную таким образом бумагу маленькими каплями при помощи капилляра наносят раствор исследуемого на наличие барбитуратов остатка в метиловом спирте. Пятно высушивают на воздухе. Место нанесения исследуемого раствора после этого окуривают аммиаком (пятно держат над горлом склянки, содержащей 25% раствор аммиака) — при наличии значительного количества барбитуратов появляется красно-фиолетовое пятно, а при малых количествах барбитуратов — такого же цвета кольцо.

Реакцией обнаруживается до 0,03 мг барбитурата в пробе. Реакция не специфична, так как, кроме барбитуратов, ее дают и некоторые другие

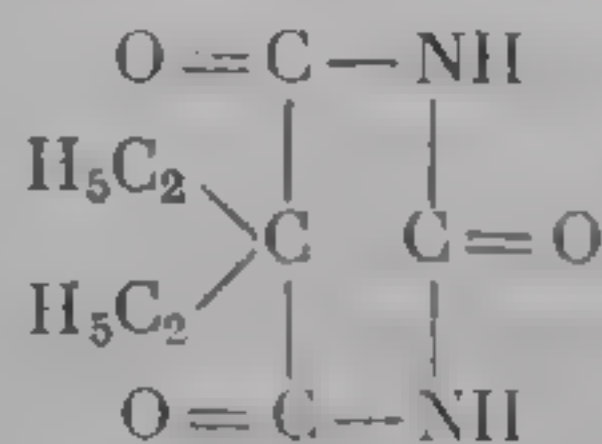
соединения, содержащие в своем составе группировку $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{N}- \\ || \quad || \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$

(биурет, теофиллин).

Общая реакция барбитуратов, основанная на их свойстве выпадать из кислых растворов в виде характерных для каждого барбитурата микрокристаллов, будет рассматриваться ниже, при описании каждого барбитурата. Там же будут рассматриваться и частные реакции обнаружения наиболее важных в токсикологическом отношении барбитуратов.

II. Частные реакции обнаружения барбитуратов

1. Веронал, или диэтилбарбитуровая кислота (*Veronalum*)



Токсикологическое значение имеет как веронал, так и его натриевое производное — мединал.

1. Остаток по удалении органического растворителя (после извлечения из кислого раствора) подвергают описанной выше очистке и определяют температуру плавления. Обычно после извлечения из внутренних органов трупа и очистки она равна 187—188°. Испытуемую пробу тщательно смешивают с чистым вероналом и вновь определяют температуру

¹ С алкалоидами и синтетическими азотсодержащими веществами (морфин, пиромидон) барбитураты вступают во взаимодействие за счет их кислотных свойств.

² Barb. — сокращенно барбитурат.

плавления. При наличии веронала в пробе добавление чистого веронала не приводит к понижению температуры плавления¹. Форму кристаллов возгона сравнивают с формой кристаллов, полученных при возгонке чистого веронала.

2. При оплавлении возгона в фарфоровом тигле с едким натром образуется аммиак, а при подкислении раствора сплава выделяется угольный

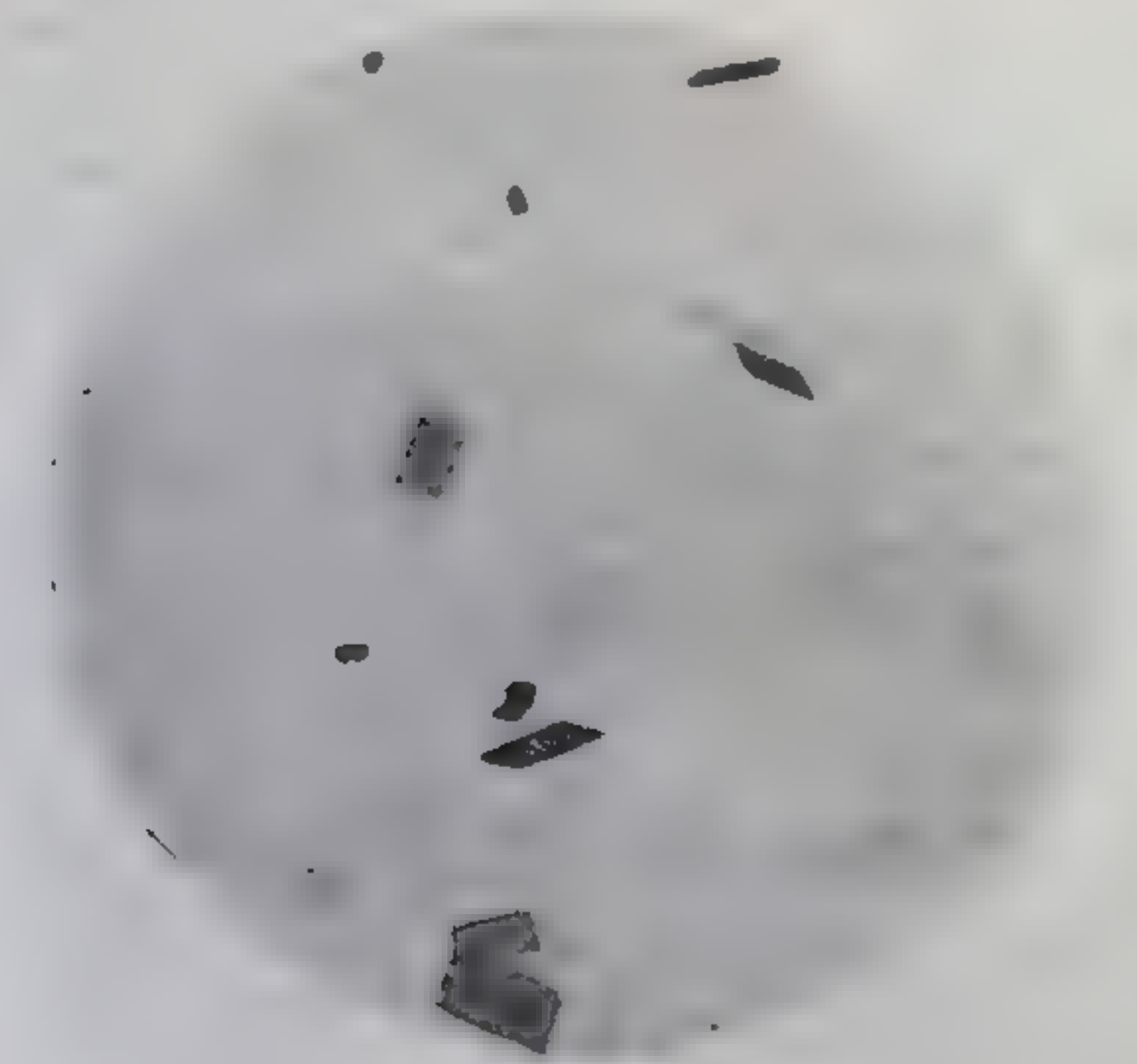


Рис. 11. Кристаллы веронала с хлорцинкйодом.

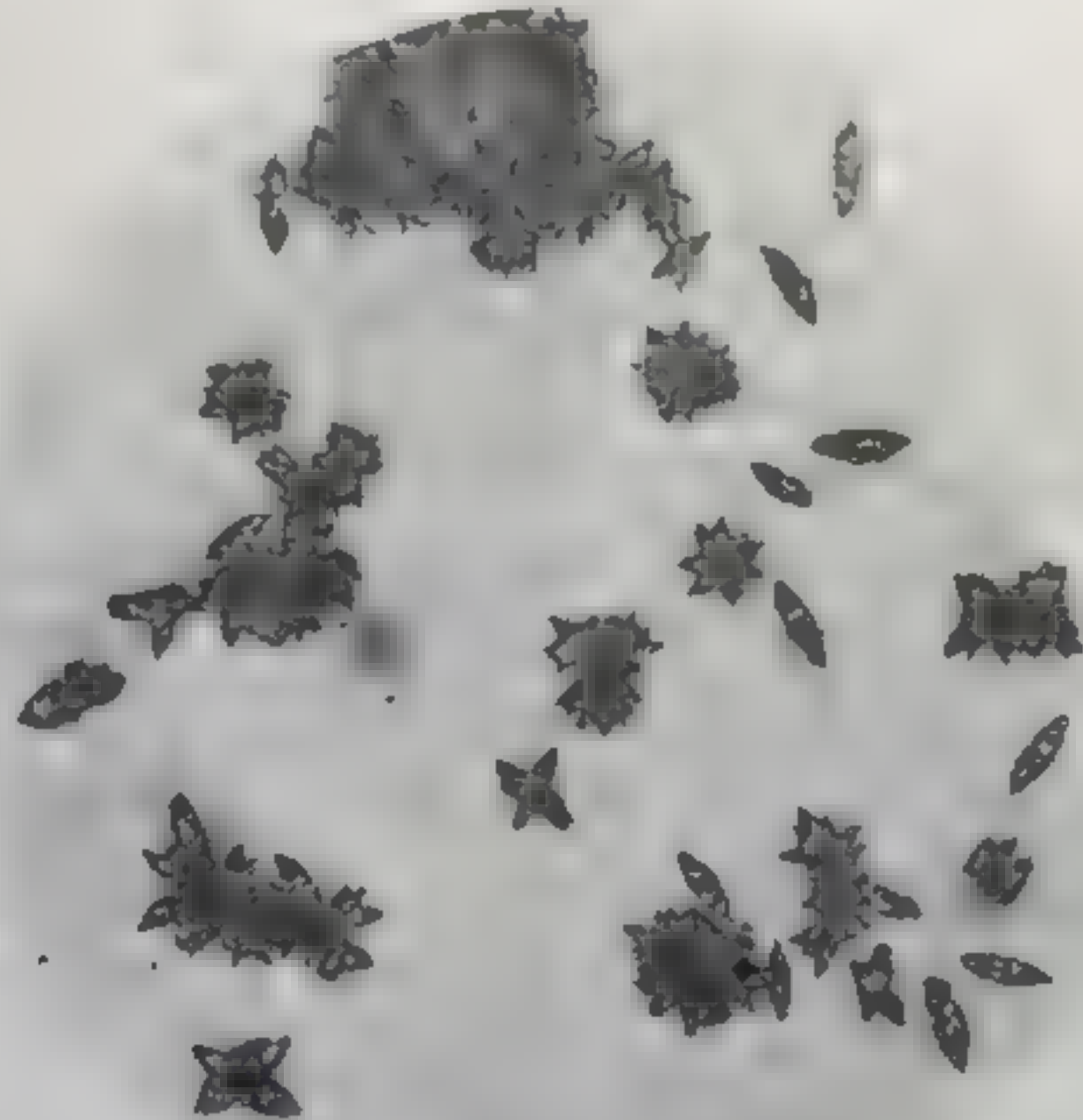


Рис. 12. Кристаллы веронала с аммиачным раствором нитрата серебра.

ангидрид и ощущается запах, напоминающий запах прогорклого масла (диэтилуксусная кислота—изомер капроновой кислоты). Реакцию дают и другие барбитураты.

3. Часть возогнанного (или очищенного другим путем) остатка помещают на предметное стекло и прибавляют раствор хлорцинкйода (1—2 капли), образуются окрашенные прямоугольные пластинки (рис. 11). Окраска—от темно-красной до фиолетовой. Обнаруживается 4 γ веронала в пробе при предельном разбавлении 3 : 10 000 (А. В. Белова).

По данным А. И. Костяковой, не дают осадков с хлорцинкйодом люминал, квинтал и некоторые другие барбитураты, а также биурет, теofilлин, кофеин, теобромин, салициловая и бензойная кислоты, фенацетин и антифебрин.

Для приготовления хлорцинкйода поступают следующим образом: 2 г хлорида цинка растворяют в 10 мл воды—раствор № 1; отдельно в 5 мл воды растворяют 2,1 г йодида калия и 0,1 г дважды возогнанного йода—раствор № 2. Раствор № 2 по каплям вносят в охлажденный раствор № 1, находящийся в узком цилиндре. К жидкости добавляют избыток йода в виде нескольких кристаллов дважды возогнанного йода. Через сутки прозрачную жидкость сливают в склянку оранжевого стекла, в которой и сохраняют реактив.

4. Одну каплю раствора веронала помещают на предметное стекло, высушивают без нагревания и добавляют к остатку 1—2 капли 5% аммиачного раствора нитрата серебра: через 10—15 минут по краям капли образуются кристаллы в виде челноков, позже—друз из челноков (рис. 12). Реакция не специфична для веронала (Е. Е. Рождественская)².

¹ Определение температуры плавления барбитуратов не всегда может помочь судебному химику в определении природы барбитурата, так как в ряде случаев константы имеют лишь незначительные интервалы. Например: температура плавления люминала—174—177°, квинтала—174—176°, гексенала—143—146°, барбамила—141°.

² Фармация, 1938, № 4, стр. 1—6.

Другие вещества, извлекаемые из кислого раствора, как салициловая и бензойная кислоты, кантаридин, дают кристаллические осадки иного вида. Кофеин кристаллического осадка не дает. Барбитал и этаминал-натрий дают кристаллические осадки, напоминающие веронал (А. В. Белова). Реакцией обнаруживается еще 3 γ веронала в пробе.

5. Одну каплю аммиачного раствора веронала помещают на предметное стекло и высушивают на воздухе, затем прибавляют 1—2 капли 10% водного аммиака для растворения осадка и 1—2 капли 3% раствора сульфата меди в присутствии пиридина—тотчас же появляется муть фиолетового цвета, а через 2—3 минуты по краям капли становятся заметными при малом увеличении красивые кристаллы слабо фиолетового цвета в виде крестов, друз, звездочек и прямоугольников, сохраняющиеся сравнительно долгое время (рис. 13) (Е. Е. Рождественская). Фиолетовая окраска комплексного медного производного веронала ($\text{Barb}_2\text{CuPy}_2$ или Barb.CuPy)¹ является характерной для группировки атомов $-\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}-$ находящейся в веронале, дающей с солями меди «биуретовую» реакцию, свойственную биурету ($\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$), белкам и другим веществам, имеющим группировку $-\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OC}-$. Форма кристаллов характерна для веронала.

Салициловая и бензойная кислоты, кантаридин, кофеин, фенацетин не дают кристаллических осадков с меднопиридиновым реактивом. Реакцией обнаруживается 20—10 γ веронала в пробе по данным Е. Е. Рождественской и 13,7 γ—по данным А. В. Беловой.

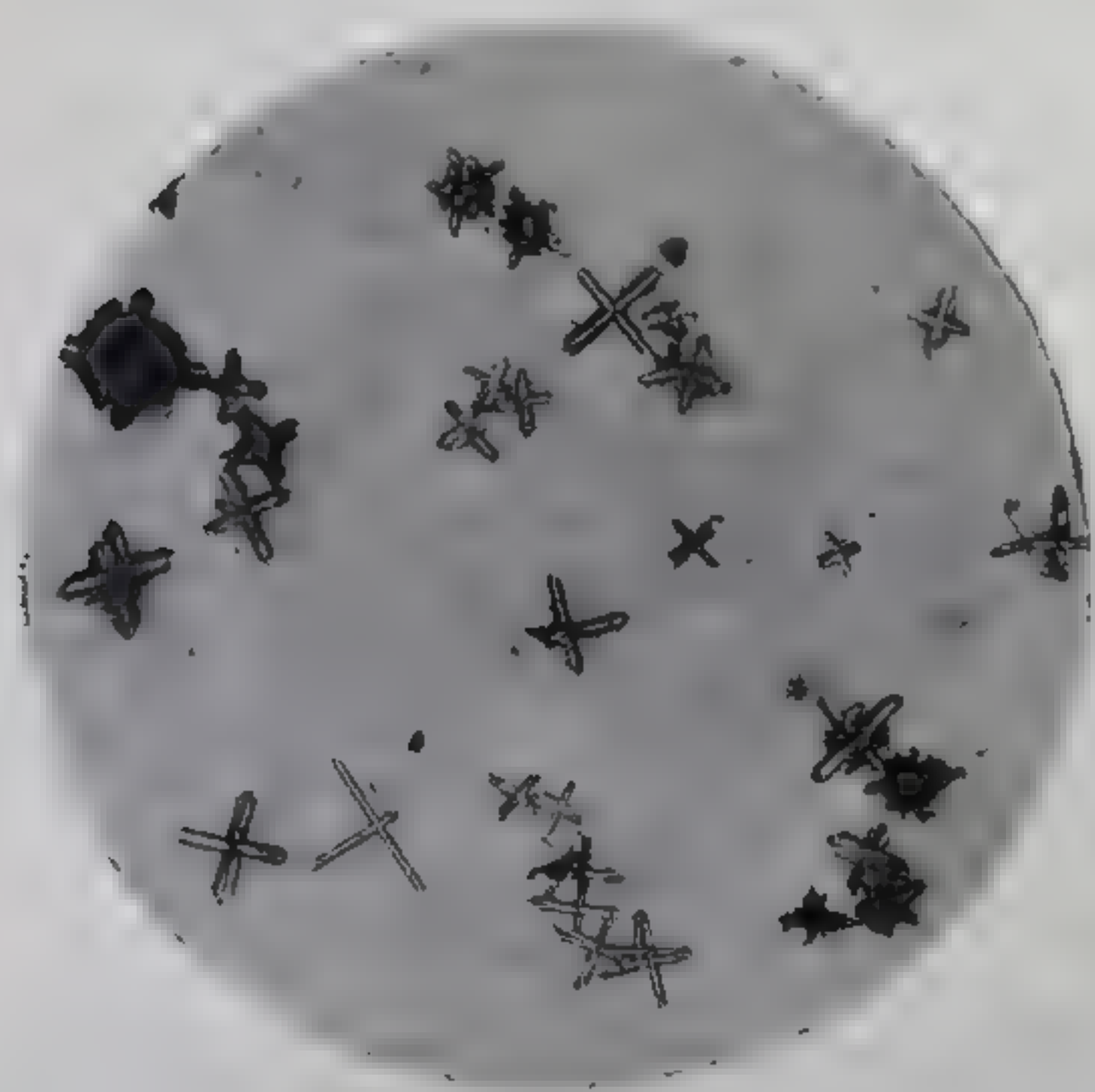


Рис. 13. Кристаллы веронала с меднопиридиновым реактивом.



Рис. 14. Веронал, полученный кристаллизацией из серной кислоты.

Приготовление меднопиридинового реактива: к 10 мл 3% раствора сульфата меди прибавляют по каплям 25% раствора аммиака до растворения образующегося осадка гидрата окиси меди; сюда же вносят несколько капель раствора сульфата меди до получения нерастворимого осадка; осадок растворяют затем добавлением по каплям пиридина; в полученную жидкость вносят избыток пиридина—по 5—8 капель на каждые 10 мл жидкости.

6. Часть возгона помещают на предметное стекло и растворяют в 1 капле концентрированной серной кислоты. К прозрачной капле добавляют 1 каплю дистиллированной воды—через несколько минут выделяется

¹ Py—обозначен сокращенно пиридин.

осадок из характерных прозрачных прямоугольных призматических кристаллов (рис. 14). Чувствительность реакции 80,4 γ при разведении 6 : 1000 (А. В. Белова).

2. Люминал, или фенилэтилбарбитуровая кислота (*Luminalum*)

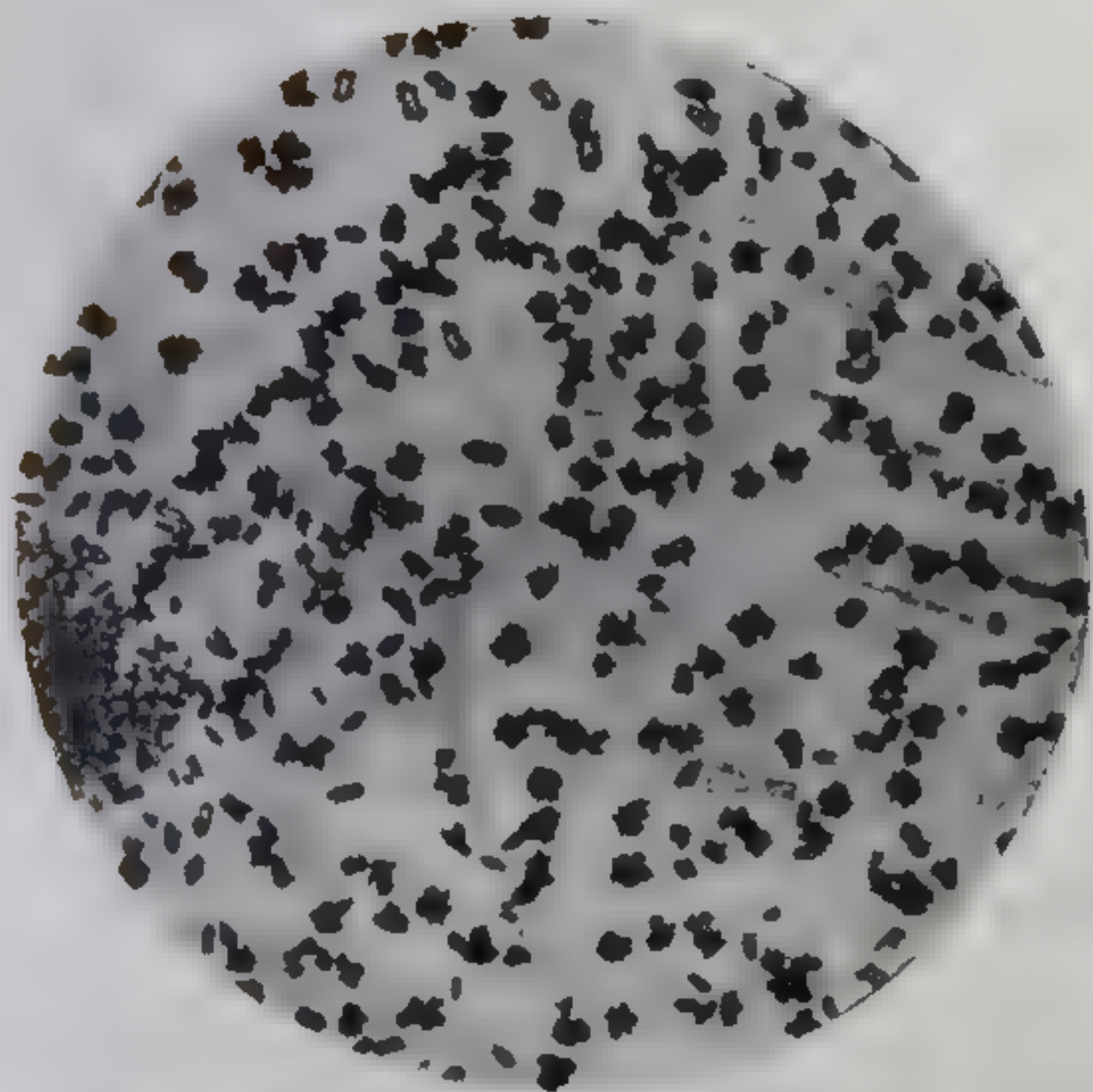
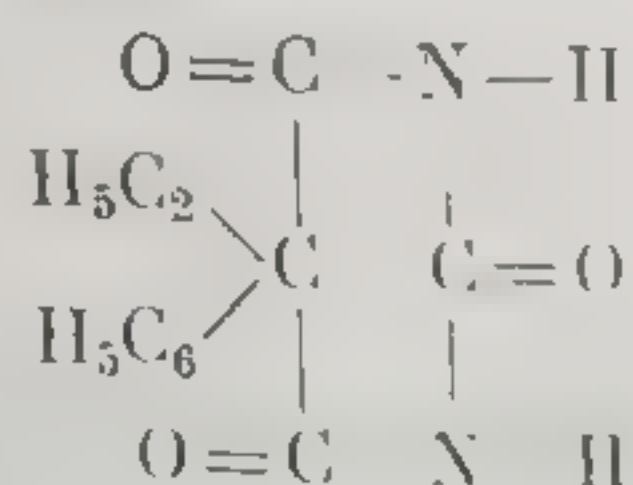


Рис. 15. Кристаллы люминала с меднопиридиновым реактивом.

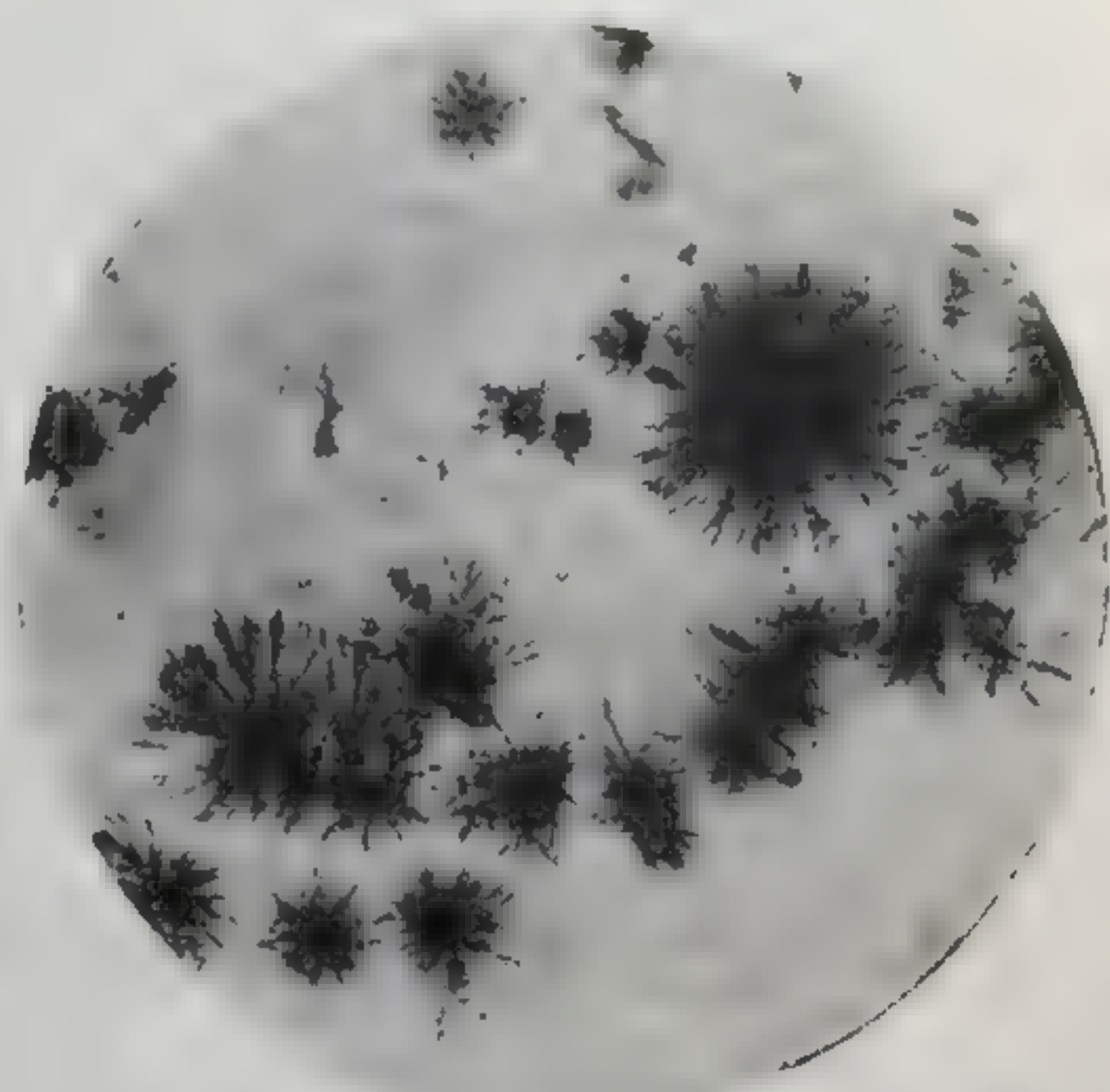


Рис. 16. Кристаллы люминала, полученные кристаллизацией из серной кислоты.

1. Температура плавления люминала из остатка по удалении хлороформа и очистки 174—177°. Как и в случае обнаружения вероната, испытуемую пробу смешивают с чистым люминалом и вновь определяют температуру плавления. Она не должна понижаться.

2. Сравнивают под микроскопом форму кристаллов из возгона остатка с формой кристаллов, полученных при возгонке чистого препарата.

3. При сплавлении в фарфоровом тигле возгона с едким натром образуется аммиак (влажная красная лакмусовая бумажка синее в парах), а при подкислении раствора сплава выделяется угольный ангидрид и ощущается характерный запах фенилэтилуксусной кислоты, напоминающий вначале запах акации, затем становящийся резким.

Реакция малочувствительна. Возможна лишь при достаточном количестве люминала. Похожий запах могут давать другие барбитураты.

4. С раствором хлорцинка осадка кристаллического люминала не дает.

5. С меднопиридиновым реактивом дает нехарактерный кристаллический осадок (рис. 15).

6. Растворяют часть остатка (около 0,1 г) в концентрированной серной кислоте, добавляют 0,5—1 мл 3% формалина и нагревают в течение минуты на водяной бане—получается темно-красное, а при малых количествах люминала—розовое окрашивание. Реакция обусловлена наличием радикала фенила в молекуле люминала. Требуется для своего выполнения большого количества барбитурата.

7. Часть остатка нитруют, прибавляя концентрированную серную кислоту удельного веса 1,84, содержащую нитрат аммония (2 мл концен-

трированной серной кислоты и 0,5 г сухого нитрата аммония) при 30-минутном нагревании на водяной бане. По охлаждении выливают в воду—при стоянии выпадает желтый осадок.

а) Полученный осадок восстанавливают при помощи соляной кислоты и цинка в амносоединение. Затем диазотируют, добавляя несколько капель 1% раствора нитрата натрия. Спустя 5—10 минут подщелачивают едким натром и добавляют щелочной раствор бета-нафтола—получается красное окрашивание вследствие образования азокрасителя.

б) Часть остатка после нитрования (при следах остатка жидкости извлекают эфиром, а эфир испаряют) растворяют в ацетоне и добавляют (при смешивании) несколько капель 5% раствора щелочи—получается фиолетовое окрашивание (А. И. Костякова). Обе реакции являются реакциями на бензольное кольцо, поэтому их дают и другие барбитураты с бензольным кольцом (рутонал, проминал, которые нами не рассматриваются).

8. Люминал, растворенный в серной кислоте, при дальнейшем добавлении к прозрачному раствору 1 капли воды быстро образует кристаллический осадок, причем сначала появляются округлой формы сrostки, затем выкристаллизовываются сферонды и сrostки в виде снопов, состоящие из тонких, бесцветных игольчатых кристаллов (рис. 16). Реакцией обнаруживается до 0,02—0,01 мг барбитурата в пробе. По определениям А. В. Беловой, чувствительность реакции 41 γ при разведении 3 : 1000.

3. Гексенал, или эвипан-натрий (*Hexenalum*)

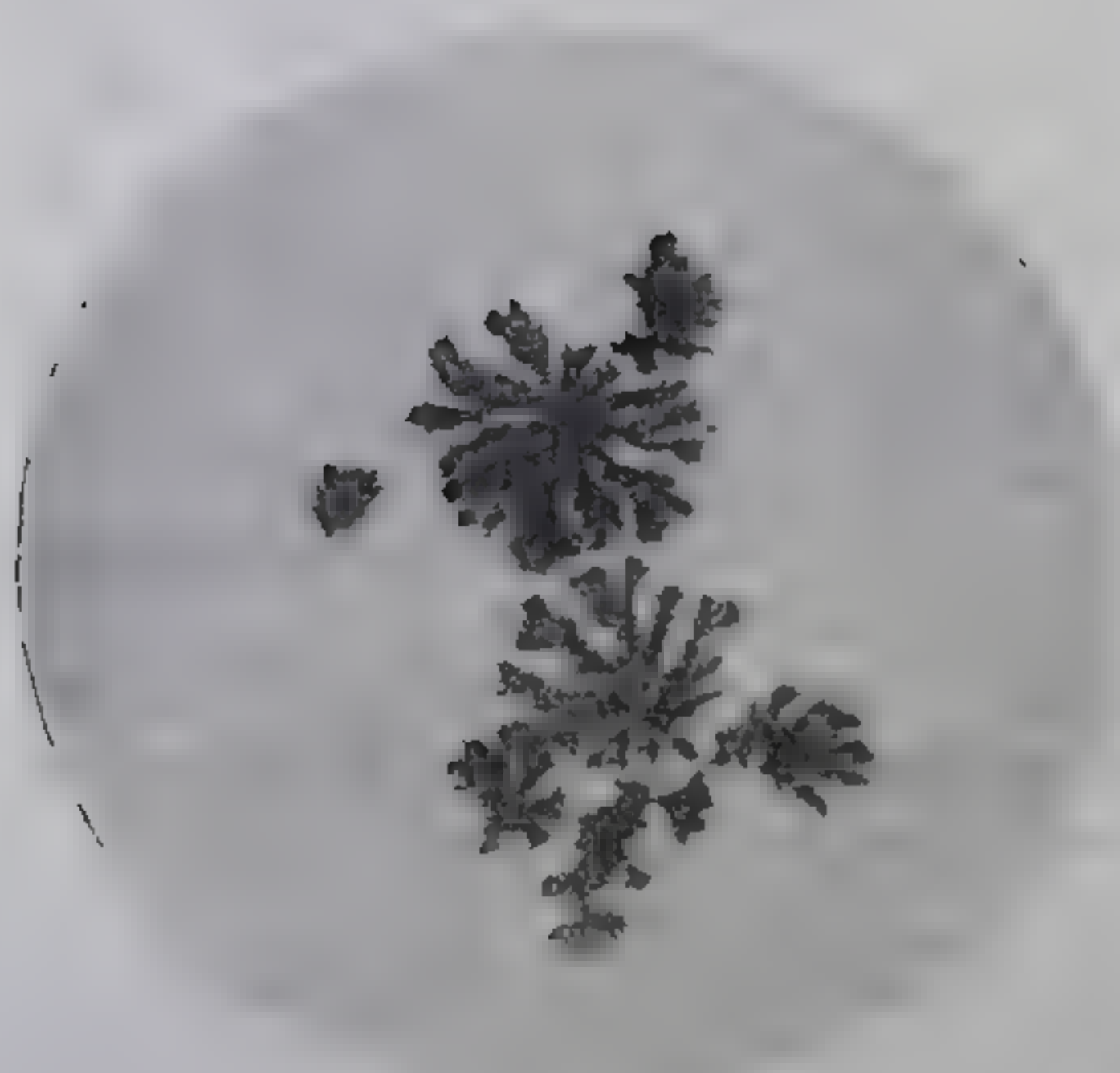
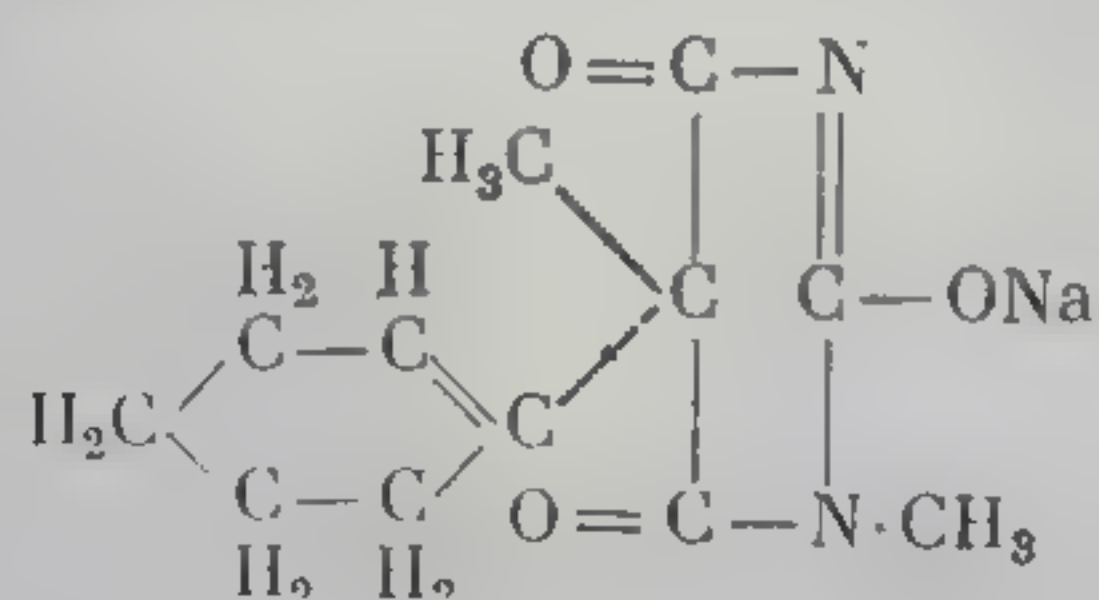


Рис. 17. Кристаллы эвипана с хлорцинкайодом.

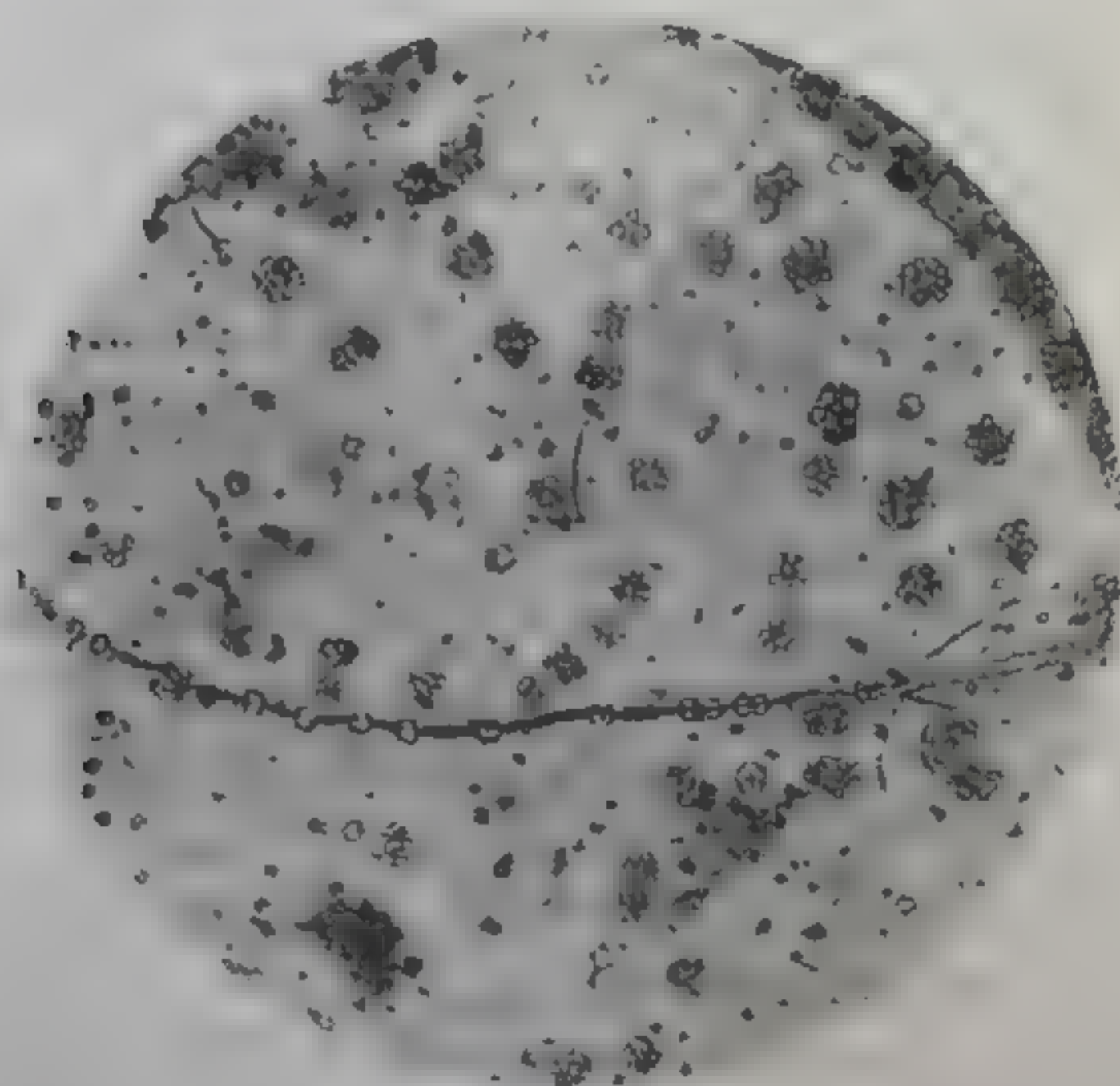


Рис. 18. Кристаллы эвипана с медно-пиридиновым реактивом.

Натриевая соль метилциклогексенил-N-метилбарбитуровой кислоты.

1. Температура плавления эвипана (кислотная форма) 143—145°.
2. С раствором хлорцинкайода эвипан дает кристаллический осадок (рис. 17).

не дает.

4. По удалении хлороформа к части остатка, растворенного в аммиаке и высушенного, добавляют 1 каплю меднопиридинового реактива—образуются розетки слабо-фиолетового цвета (рис. 18). Реакция удаётся не всегда.

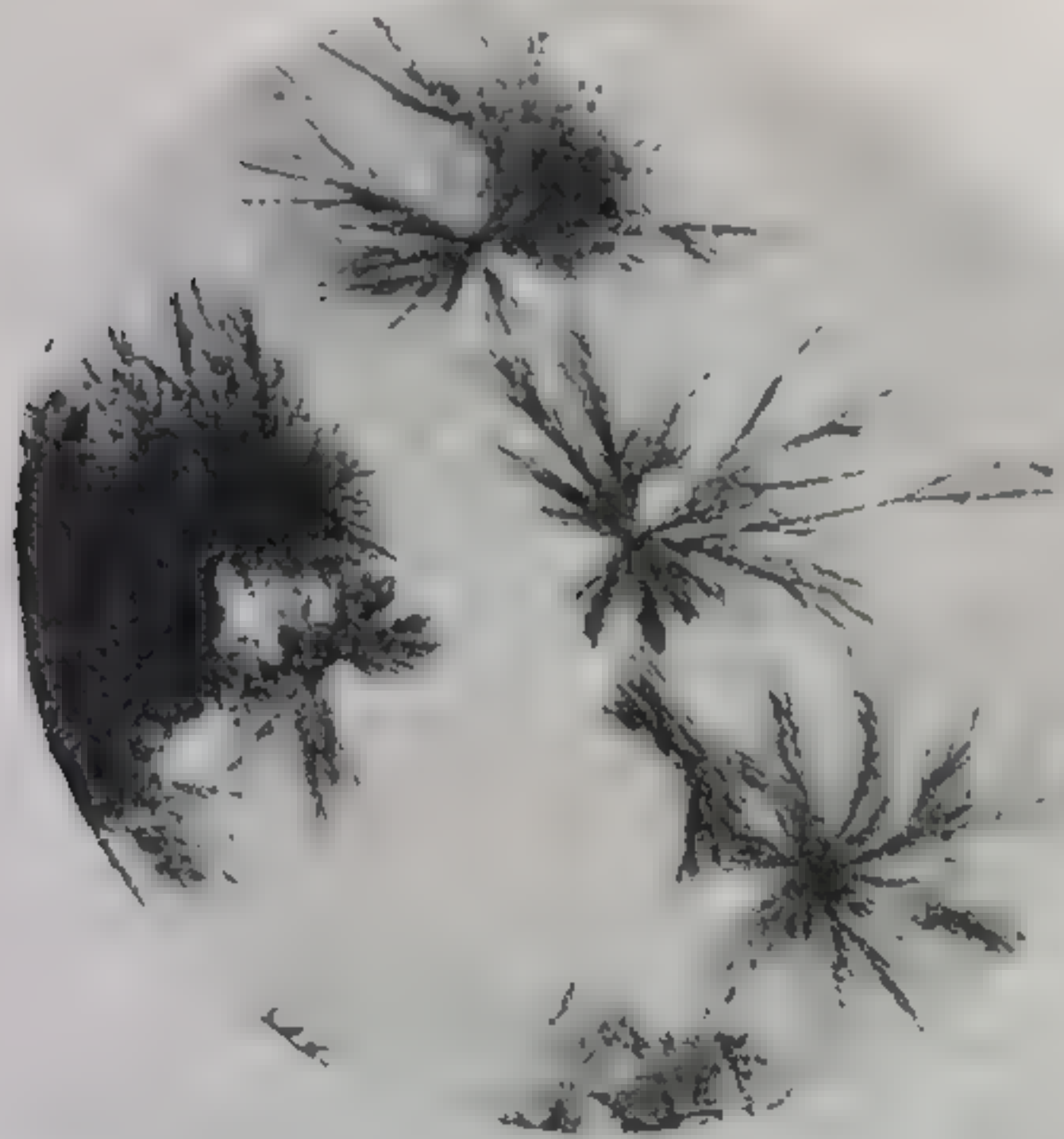


Рис. 19. Кристаллы эвипана, полученные кристаллизацией из серной кислоты.



Рис. 20. Кристаллы этиминала, полученные кристаллизацией из серной кислоты.

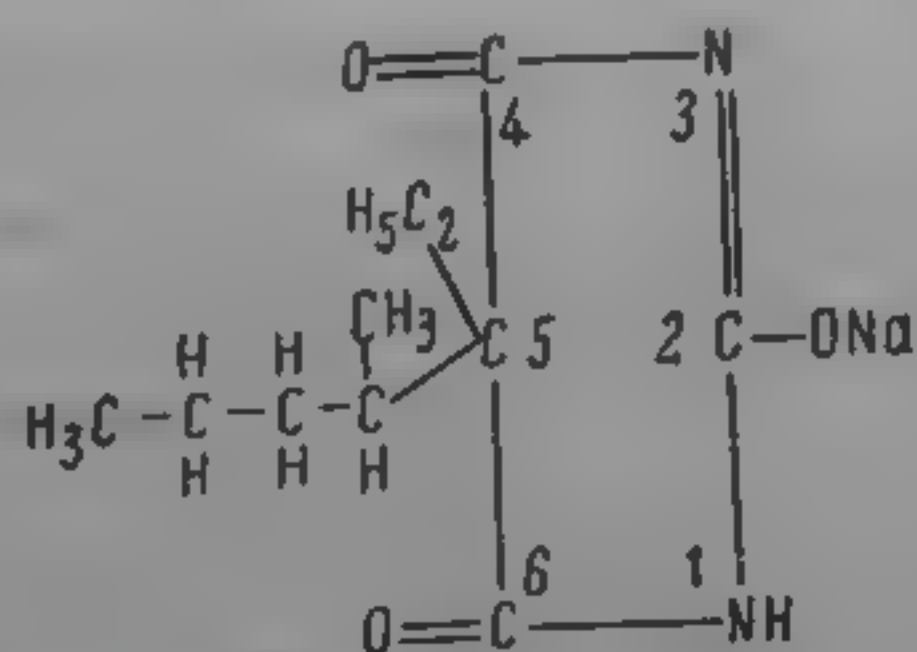
5. Часть остатка растворяют в 1 капле концентрированной серной кислоты и добавляют 1 каплю дистиллированной воды — появляются характерные сростки из нежных игольчатых кристаллов (рис. 19). Сростки по своей форме напоминают пушистые ветки или мох.

6. Часть остатка нагревают в течение 2 минут с раствором формальдегида в концентрированной серной кислоте—появляется светло-коричневое флуоресцирующее окрашивание. Похожее окрашивание дает фанаторм.

7. Часть остатка нагревают на водяной бане с ванилинсерной кислотой (1 : 100)—появляется вишнево-красное окрашивание, напоминающее фанадорм. Фанадорм резко отличается от эвипана по форме кристаллов, полученных разбавлением сернокислого раствора водой.

8. Часть остатка нагревают со спиртовым раствором ванилина (1 : 20) в 2 мл разведенной серной кислоты (2 : 1), разбавляют 10 мл дистиллированной воды—появляется фиолетово красное окрашивание. Такое же окрашивание дает фанадорм.

4. *Этаминал-натрий, нембутал, нептобарбитал-натрий (Aethaminalum)*



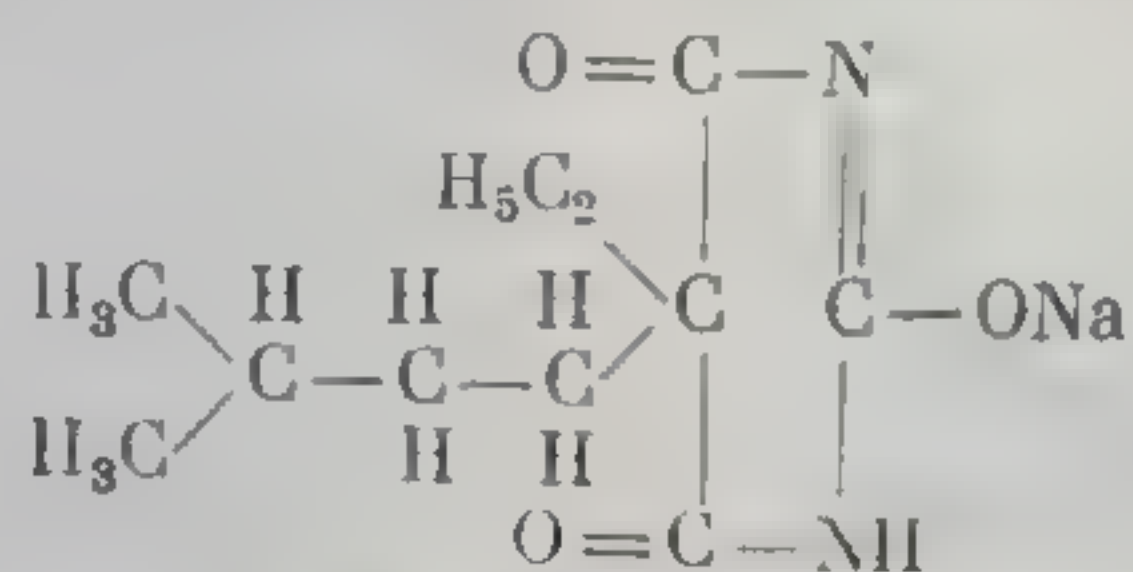
Натриевая соль 5,5-этил-(1-метилбутил)-барбитуровой кислоты.
1. Температура плавления кислотной формы 129,5°.

2. Часть остатка или возгона растворяют в 1 капле концентрированной серной кислоты и подводят к сернокислому раствору одну каплю дистиллированной воды—через 15—20 минут наблюдается образование характерных кристаллических сростков из призматических кристаллов. Образовавшиеся кристаллы сравнивают с такими же кристаллами, полученными при равных условиях из фармакопейного препарата нембутала (см. рис. 20). Обнаруживается 50,6 γ вещества при предельном разбавлении 5 : 1000 (А. В. Белова).

3. С хлорцинкайодом нембутал дает сростки темно-коричневых призматических кристаллов характерного вида.

4. С меднопиридиновым реактивом этаминал-натрий не дает характерного микрокристаллического осадка (А. В. Белова).

5. Барбамил, или амитал-натрий (*Barbamylum*)



Натриевая соль этилизоамилбарбитуровой кислоты.

1. Определяют температуру плавления кристаллов барбитурата после очистки. Она должна быть 141°. Сравнивают форму кристаллов возгона с такими же кристаллами, полученными из фармакопейного препарата.

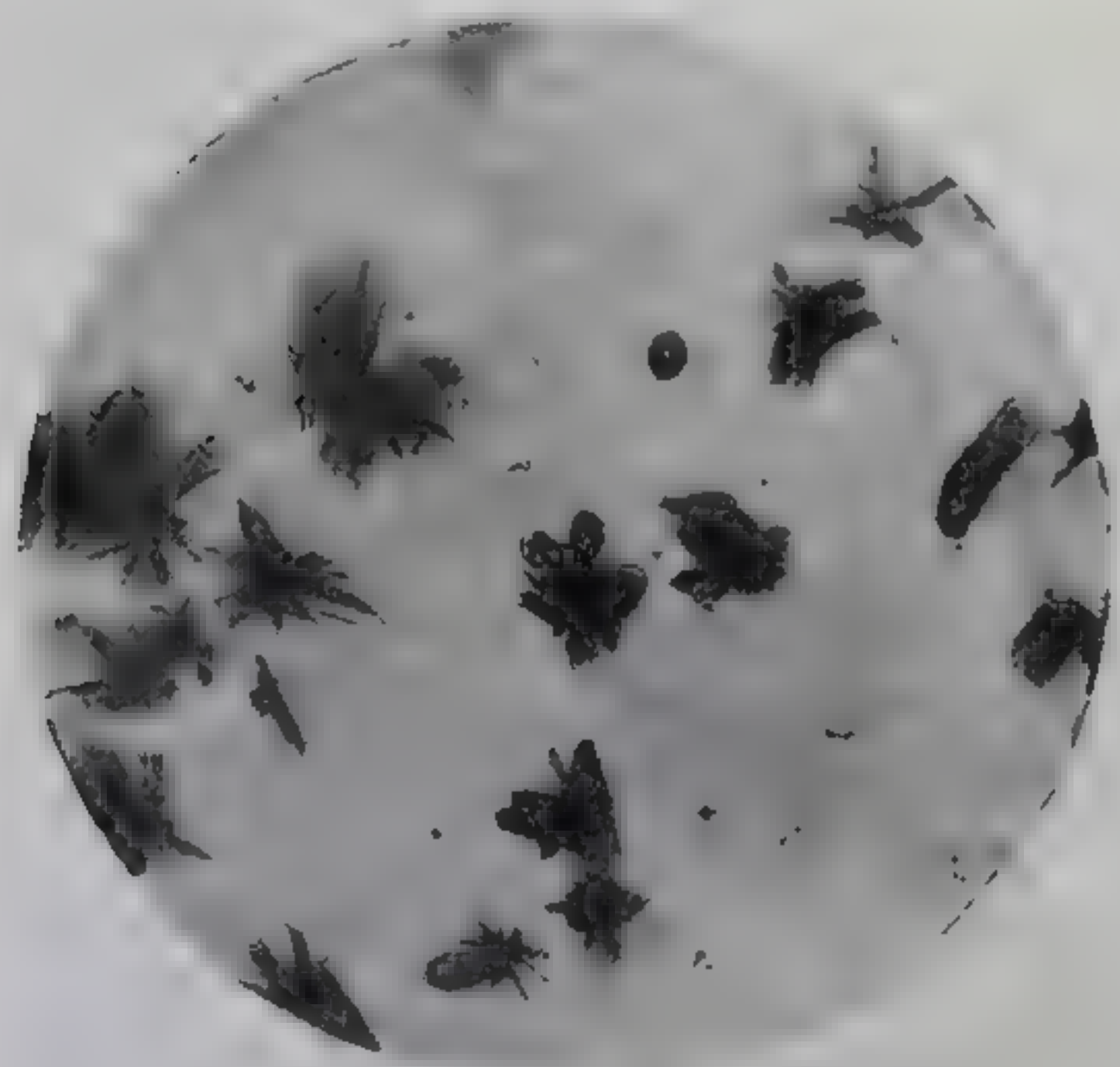


Рис. 21. Кристаллы барбамила с хлорцинкайодом.

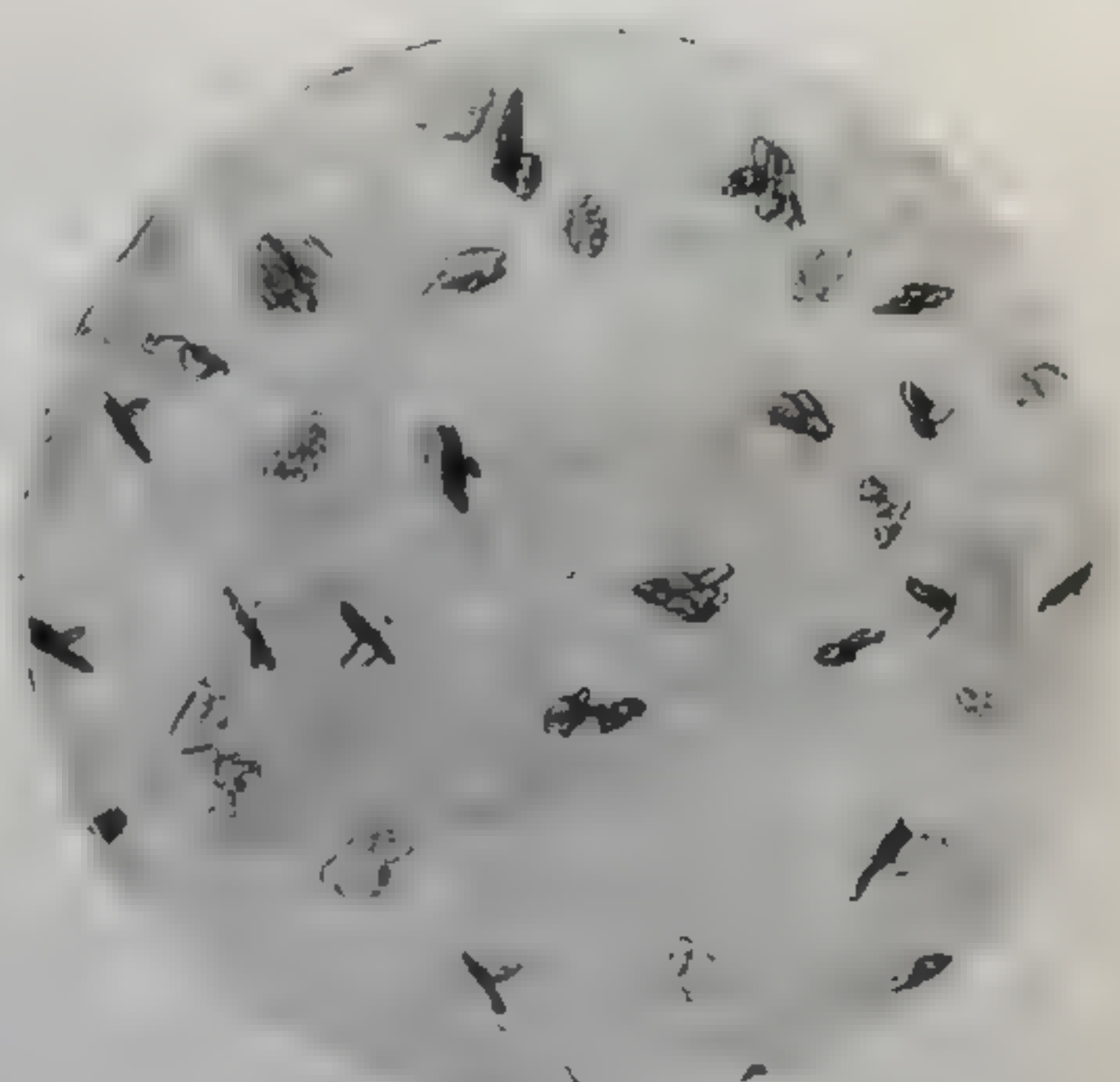


Рис. 22. Кристаллы барбамила, полученные кристаллизацией из серной кислоты.

2. Часть возогнанного остатка помещают на предметное стекло и прибавляют к нему 1—2 капли раствора хлорцинкайода—образуются кристаллы в виде прямоугольных пластинок, окрашенных в темно-красный и золотистый цвет, или сростков из них (рис. 21). Чувствительность реакции 7 γ при разведении 2 : 10 000 (А. В. Белова).

Реактив готовят особо: 2 г возогнанного йода растворяют в насыщенном растворе йодида калия (4 г в 5 мл воды), к полученному раствору прибавляют раствор 30 г хлорида цинка в 65 мл воды, отстаивают, фильтруют через воронку с фарфоровым пористым дном или через стеклянную вату и сохраняют в плотно закрытой склянке темного стекла.

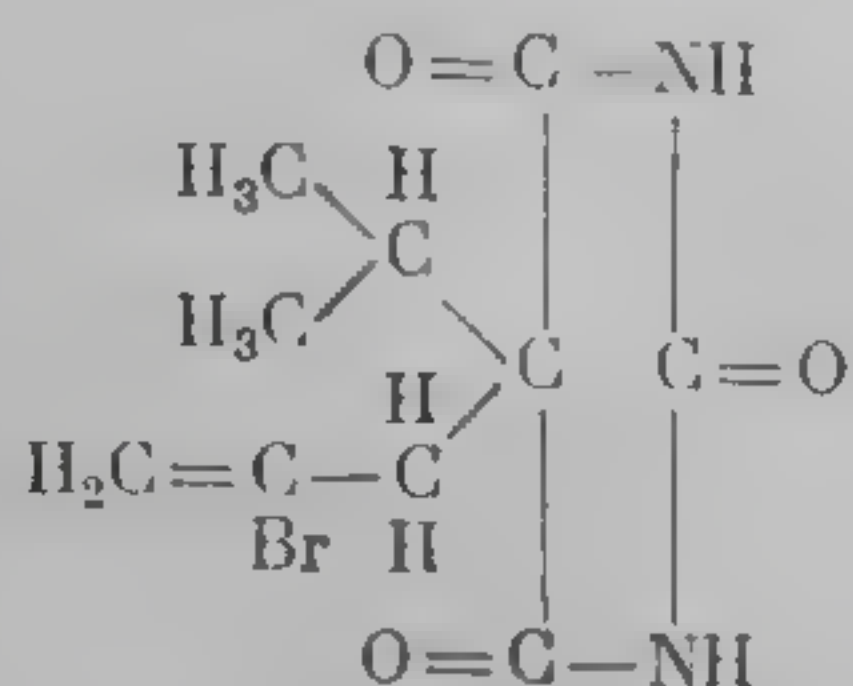
3. Часть возгона растворяют в 1 капле концентрированной серной кислоты и по растворении добавляют 1 каплю дистиллированной воды. Через 15—20 минут выкристаллизовываются прозрачные, неправильной формы пластинки—мелкие по краю капли и длинные призматические, группирующиеся в сферонды,—в центре (рис. 22). Чувствительность 21 γ при максимальном разведении 6 : 10 000 (А. В. Белова).

4. Нитрат серебра и меднопиридиновый реактив осадков не дают.

5. При насаивании на водный раствор барбамилла формальдегид-серной кислоты на границе 2 слоев образуется буровато-желтое кольцо с зеленой флуоресценцией. Реакция малочувствительна.

6. При нагревании водного раствора барбамилла с 20% раствором пара-диметиламинобензальдегида в концентрированной серной кислоте появляется стойкое темно-красное окрашивание с зеленой флуоресценцией. Обнаруживается 0,9 мг в 1 мл.

6. *Квиэтал* (5-изопропил-β-бромаллилбарбитуровая кислота), *ноктал* (*Quietalum*)



1. Определяют температуру плавления барбитурата, которая должна быть 179—185°.

2. Часть возгона растворяют в 1 капле концентрированной серной кислоты и добавляют 1 каплю дистиллированной воды,—через 15—20 минут наблюдается появление кристаллов ромбической формы и сростков из них (рис. 23). Чувствительность реакции 12,7 γ при разведении 1 : 1000 (А. В. Белова).

3. Часть остатка или каплю его спиртового раствора помещают на медную пластинку и вносят в бесцветное пламя горелки—пламя окрашивается в зеленый цвет (проба на галоген).

4. Часть остатка растворяют в разведенной щелочи. К раствору приливают 1 каплю 1% раствора перманганата калия—фиолетово-красное окрашивание переходит в зеленое (реакция на двойную связь).

Реакции 3 и 4, естественно, применимы к препарату квиэталу, но едва ли применимы к остатку барбитурата, извлеченного из биологического материала, так как могут оказывать влияние следы посторонних органических веществ.

5. С раствором хлорцинкйода квиэтал кристаллического осадка не образует (А. В. Белова).

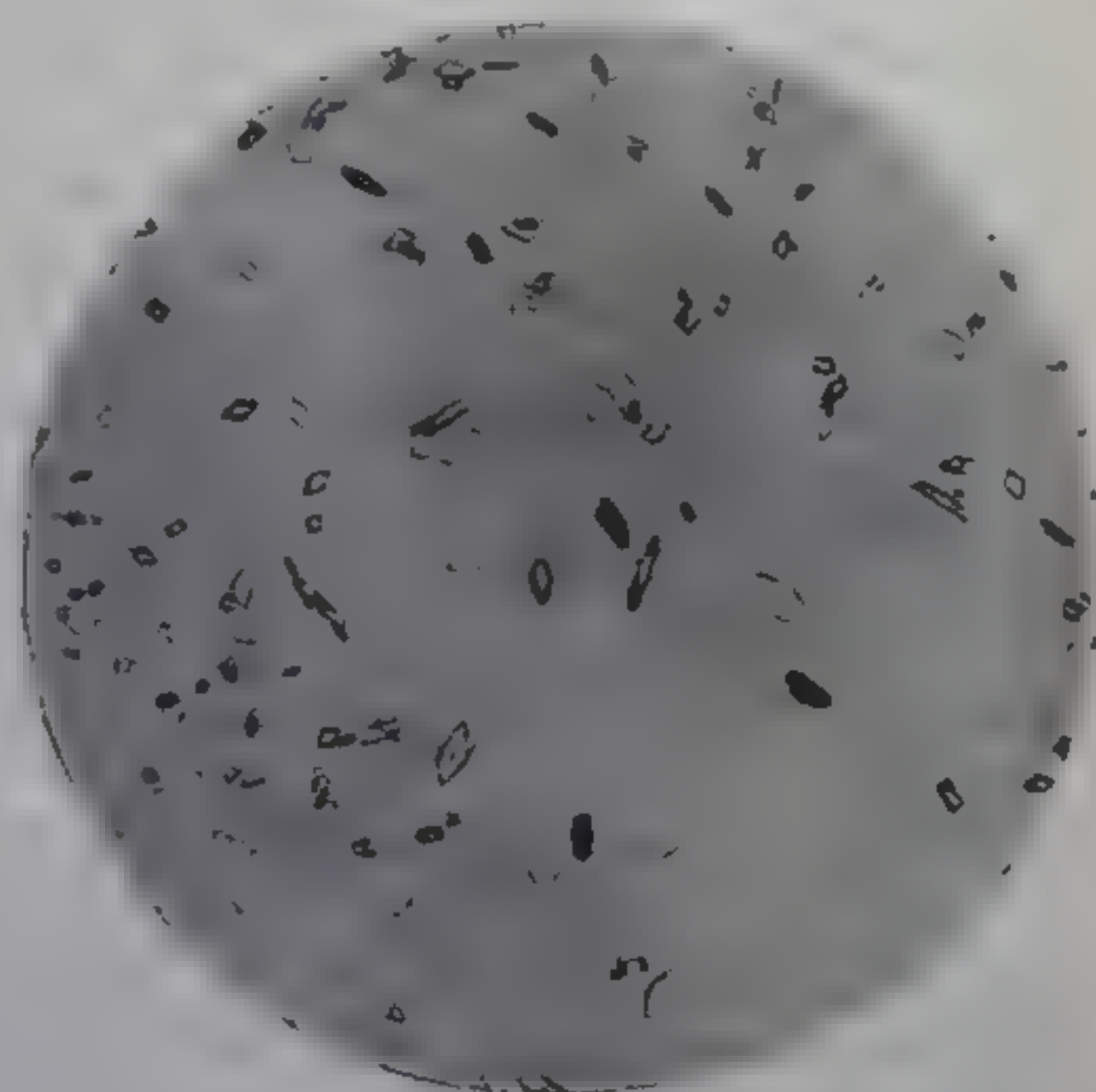


Рис. 23. Кристаллы квиэтала, полученные кристаллизацией из серной кислоты.

б. С меднопиридиновым реактивом образует кристаллический осадок. Кристаллы, имеющие вид ромбов и сростков из них, окрашены в фиолетовый цвет (рис. 24 и 25). Чувствительность реакции 5 γ при разведении 4 : 10 000 (А. В. Белова).

Количественное определение барбитуратов. При необходимости произвести количественное определение выделенного из объекта исследования барбитурата можно воспользоваться: а) весовым методом и б) колориметрическим методом.



Рис. 24. Кристаллы квинтала с меднопиридиновым реактивом.

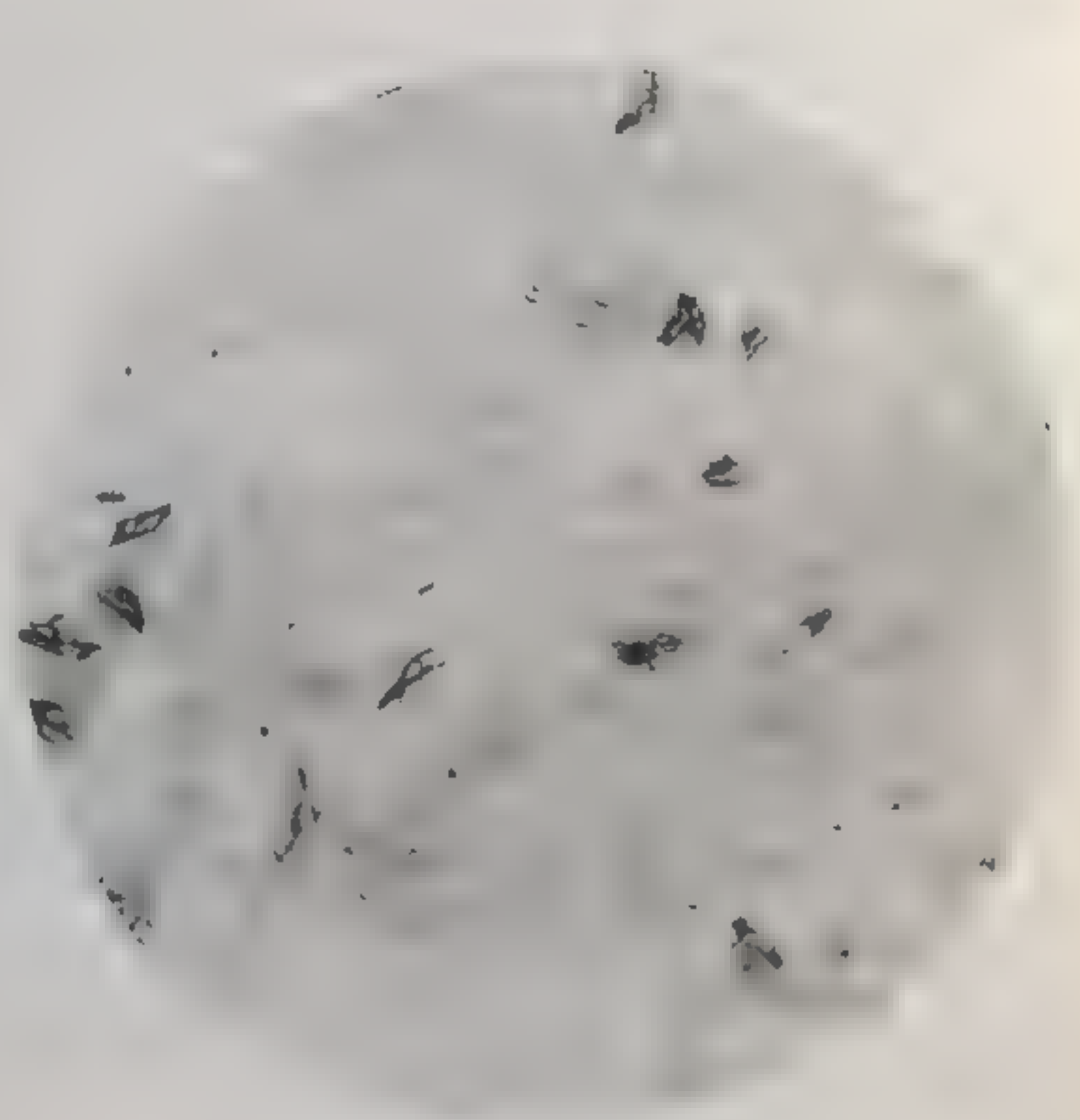


Рис. 25. Кристаллы квинтала с меднопиридиновым реактивом.

а) Для весового определения из отвешенного количества объекта производят повторное извлечение барбитурата подкисленным спиртом или подкисленной водой; водную кислую вытяжку экстрагируют несколько раз хлороформом или эфиром, сливая вытяжки во взвешенный сосуд. Растворитель удаляют при комнатной температуре, остаток высушивают до постоянного веса и взвешивают. Такое определение, естественно, дает возможность судить о примерном количестве барбитурата, так как взвешиваться будут и некоторые примеси, извлеченные из раствора и, кроме того, трудно добиться извлечения 100% барбитурата.

б) Для колориметрического определения высушенный по удалении органического растворителя остаток смешивают с 1-2 мл безводного метилового спирта, 0,5 мл 1% раствора нитрата кобальта в метиловом спирте и несколькими каплями насыщенного раствора гидрата окиси бария в метиловом спирте. Темно-синее окрашивание колориметрируют.

Токсикологическое значение барбитуратов и судьба их в организме. Применение препаратов барбитуровой кислоты в медицинской практике основано на их свойстве вызывать состояние, близкое к физиологическому сну. Продолжительность сна, вызванного барбитуратами, зависит от быстроты вывода снотворного вещества из организма. Барбитураты, мало изменяющиеся в организме и медленно выделяющиеся из него, дают длительный сон, быстро разрушающиеся—кратковременный. Применение стойких барбитуровых препаратов небезопасно для организма, так как накопление этих веществ (кумулятивное действие) создает угрозу отравления. Наименьшим изменениям в организме подвергается веронал, выделяющийся с мочой в количестве 65—85%, хуже всех барбитуратов выводится люминал. Судебно-

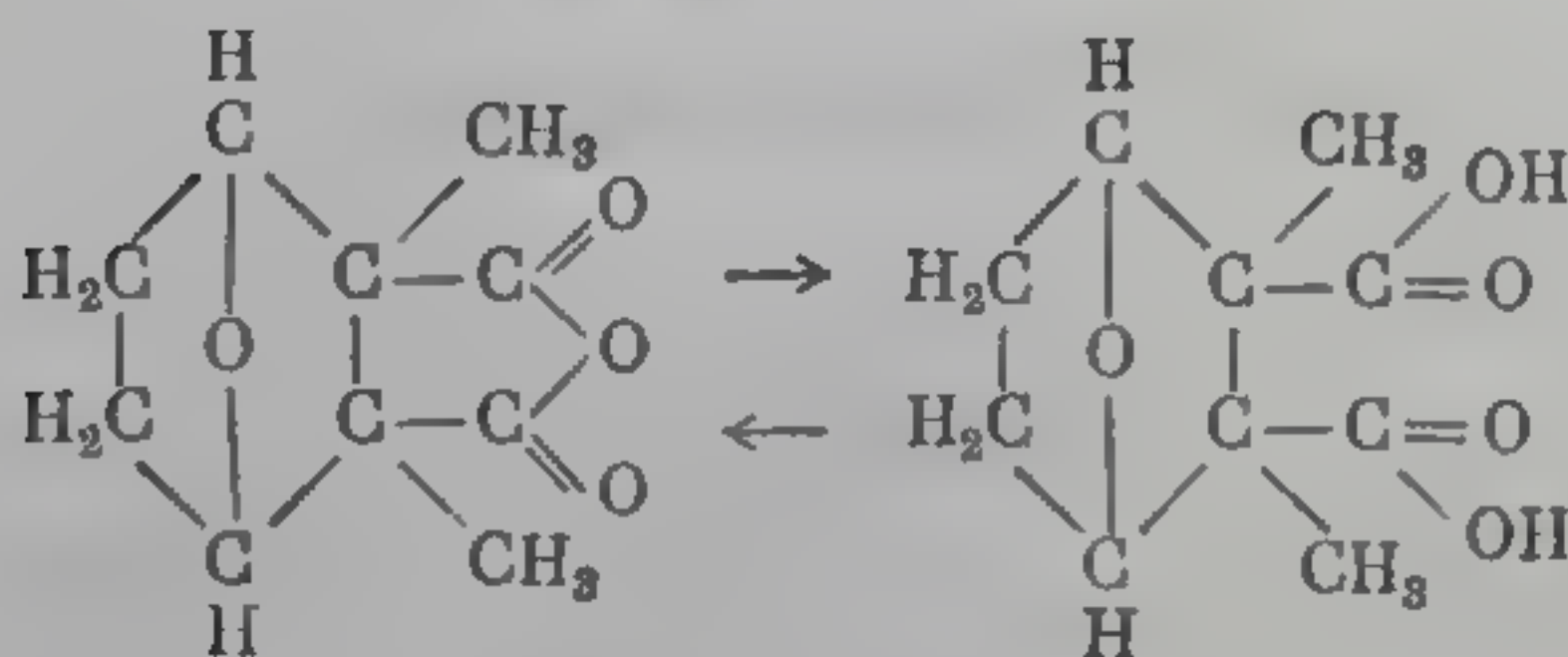
химическое исследование мочи при подозрениях на отравление барбитуратами приобретает поэтому большое значение. В относительно больших дозах барбитураты способны вызывать смертельное отравление, чем и обуславливается судебно-медицинское и судебно-химическое значение их. Смертельными дозами являются для веронала 6—10 г, для люминала—4—6 г.

Картина вскрытия при отравлении барбитуратами нехарактерна, и судебно-химическое исследование внутренних органов трупа или мочи отравленного приобретает особенно важное значение для судебно-медицинских экспертов, органов дознания, следствия, суда или прокуратуры. Данные о сохраняемости веронала и других производных барбитуровой кислоты в трупе довольно разноречивы. Согласно одним авторам, веронал, например, сохраняется в трупе около одного месяца, другие утверждают, что этот срок составляет до 1—2 лет. А. И. Костякова приводит случай, когда ей удалось обнаружить веронал в органах трупа через 6 недель после первого судебно-химического исследования.

Так как отравления барбитуратами связаны исключительно с применением их в качестве лекарств, видимо, предотвратить отравления возможно лишь выписыванием минимально необходимых количеств барбитуратов, чтобы не создавать возможности для их накопления.

§ 2. ЛАКТНЫ

1. Кантаридин (Cantaridinum)



Кантаридин—лактон кантаридиновой кислоты—главное действующее вещество испанских мушек (*Lyta vesicatoria* Fabricius сем. Meloidae), содержащееся в них в количестве до 1%. Представляет собой бесцветные кристаллы чешуйчатой формы. Температура плавления 218°.

Кантаридин почти нерастворим в холодной и горячей воде, трудно растворяется в спирте, легче—в эфире и легко—в хлороформе. Растворяется также в жирах, эфирных маслах, в подкисленной воде и разведенных растворах едких щелочей.

Обладает нарывным действием, чем обусловлено применение его в медицине. Может быть причиной местных воспалений.

По общему ходу судебно-химического исследования кантаридин обнаруживается в кислой хлороформной вытяжке. Исследования на наличие кантаридина производятся только по специальным заданиям судебно-следственных или других органов, направивших материал на исследование, а также при наличии наводящих указаний в материалах дела или характерных включений (кусочки надкрылий испанских мушек золотисто-зеленого цвета) в объекте исследования¹.

В качестве вещественных доказательств для исследования на кантаридин могут быть доставлены главным образом рвотные массы, содержимое желудка, моча и некоторые другие объекты. Ценные указания можно получить при микроскопическом исследовании подозрительных на испанскую мушку частичек золотисто-зеленого с металли-

¹ В 1935 г. в судебно-химическом отделе Научно-исследовательского института судебной медицины Министерства здравоохранения СССР производилось исследование шоколадных конфет, начиненных испанской мушкой. Количество испанской мушки составляло 0,27 г на одну конфету. Заключение о наличии испанской мушки в конфетах было дано на основании микроскопического исследования «начинки конфет».

ческим блеском цвета (кусочки надкрылий, части усиков, ножки)¹. При отсутствии таких частичек объект исследования подщелачивают едким натром и нагревают до образования однородной массы. Щелочную жидкость повторно извлекают хлороформом для удаления посторонних веществ (кантаридин в виде соли в хлороформ не переходит). Водный остаток подкисляют разведенной соляной или серной кислотой, смешивают с 4—5 объемами 95° спирта и нагревают с обратным холодильником для перевода кантаридиновой кислоты в кантаридин и извлечения последнего. По охлаждении объект фильтруют, спирт отгоняют в вакууме при возможно низкой температуре и далее остаток повторно извлекают хлороформом. Хлороформные вытяжки сливают вместе, отмывают водой для удаления избытка кислоты и хлороформ после отделения испаряют при комнатной температуре.

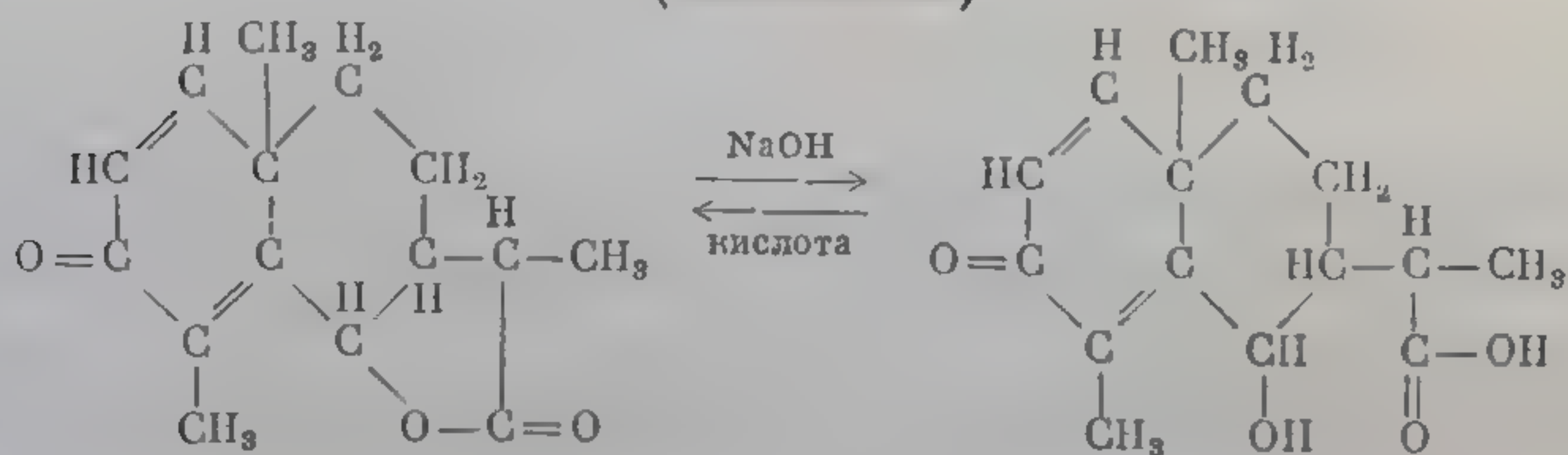
Все операции производят количественно. Остаток по удалении органического растворителя взвешивают, чтобы иметь представление о максимальном количестве кантаридина в навеске исследуемого объекта.

Качественное обнаружение кантаридина. Надежных химических реакций на кантаридин не разработано, поэтому единственным способом доказательства является использование его нарывного действия. Для проведения исследования остаток по удалении хлороформа растворяют в небольшом количестве оливкового, миндального или какого-либо другого масла. Масляным раствором пропитывают небольшой кусок фильтровальной бумаги или хлопчатобумажной ткани и последнюю прикрепляют при помощи липкого пластыря куда-либо на поверхность кожи, например на плечо или на грудь. При наличии в объекте исследования кантаридина на коже через некоторое время появляется покраснение или даже образуется пузырь. Значительное покраснение кожи можно наблюдать уже при 0,1 мг кантаридина в исследуемой пробе.

При исследовании на наличие кантаридина мочи задача химика упрощается. Исследуемую мочу прямо подкисляют разведенной серной кислотой и повторно извлекают хлороформом. Хлороформные извлечения исследуют далее по описанному выше.

Токсикологическое значение кантаридина. Отравлений чистым кантаридином в литературе не описано. Упоминаемые случаи отравления связаны с применением шпанской мушки и ее препаратов. Наводящим указанием на исследование является, как указывалось выше, наличие в рвотных массах, содержимом желудка или остатках пищевых продуктов характерных кусочков надкрылий шпанской мушки или других частей тела жука. Надкрылья шпанской мушки долго противостоят гниению и могут быть найдены в объекте исследования по истечении 6—8 месяцев.

2. Сантонин (Santoninum)



По химической классификации сантонин относят к кислородсодержащим производным бициклического сесквитерпена. Сантонин—лактон сантониновой кислоты, он является составной частью цитварного семени (Flos Cinae).

Сантонин—бесцветные, желтеющие под влиянием света, таблочки, горького вкуса, без запаха. Малорастворим в холодной воде (1:5000), растворим в 250 ч. кипящей воды, в 45 ч. холодного и 6,5 ч. горячего спирта, в 4 ч. хлороформа и 75 ч. теплого эфира. Хорошо растворим в щелочах. Температура плавления 171,5—173,5°. Несколько выше своей температуры плавления сантонин возгоняется в виде бесцветных игл. В медицине применяется как глистогонное средство (для изгнания аскарид и анкилостом). При передозировках возможны отравления сантонином. Описаны отравления со смертельным исходом.

Судебно-химическое исследование на наличие сантонина производится лишь при специальных запросах судебных следственных органов или наводящих указаниях в материалах дела.

¹ А. Ф. Г а м м е р м а н. Курс фармакогнозии. М., 1948; Ф. VIII, 1946, стр. 97.

Для исследования на наличие сантонина измельченные внутренние органы трупа (только свежие), рвотные массы или другой объект смешивают с водой, подщелачивают едким натром и несколько часов нагревают на водяной бане. Полученную массу бензолом, подкисляют серной или соляной кислотой и вновь повторно извлекают хлороформом. В случае необходимости очистку повторяют.

Все операции производят количественно, остаток по удалении органического сантонина в навеске исследуемого объекта.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е с а н т о н и н а. 1. Часть остатка по удалении органического растворителя смешивают с водным или спиртовым раствором едкого натра—наблюдается быстро исчезающее красноватое окрашивание.

2. Часть остатка с помощью 50% серной кислоты смывают в пробирку и нагревают на пламени микрогорелки до 100° и появления желтого окрашивания. Охлаждают. Добавляют каплю очень разбавленного раствора хлорида окисного железа и вновь нагревают—появляется кроваво-красное, переходящее в фиолетовое и красное фиолетовое окрашивание. Реакцией можно обнаружить 0,1 мг сантонина.

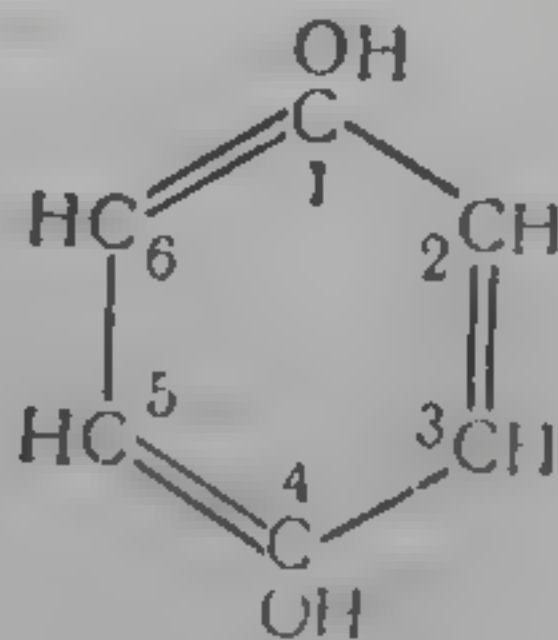
Продукты превращения сантонина в организме этих двух реакций не дают

К о л и ч е с т в е н н о е о п р е д е л е н и е с а н т о н и н а. В лекарственных препаратах количественное определение сантонина описано в ФVIII и в специальных руководствах по фармацевтическому анализу. Количественное определение сантонина во внутренних органах трупа не имеет значения, так как в организме он изменяется.

С у д ь б а с а н т о н и н а в о р г а н и з м е. В организме сантонин довольно быстро изменяется, а потому может быть обнаружен при судебнохимических исследованиях, главным образом, в свежем трупном материале. Вскоре после приема сантонина его удастся обнаруживать в моче. При исследовании мочи ее подкисляют серной кислотой и повторно извлекают хлороформом. Хлороформные вытяжки, слитые вместе, промывают небольшим количеством воды для удаления избытка кислоты, фильтруют, хлороформ удаляют при комнатной температуре, а остаток испытывают по описанному выше.

§ 3. МНОГОАТОМНЫЕ ФЕНОЛЫ

1. Гидрохинон, или 1,4-диоксипбензол



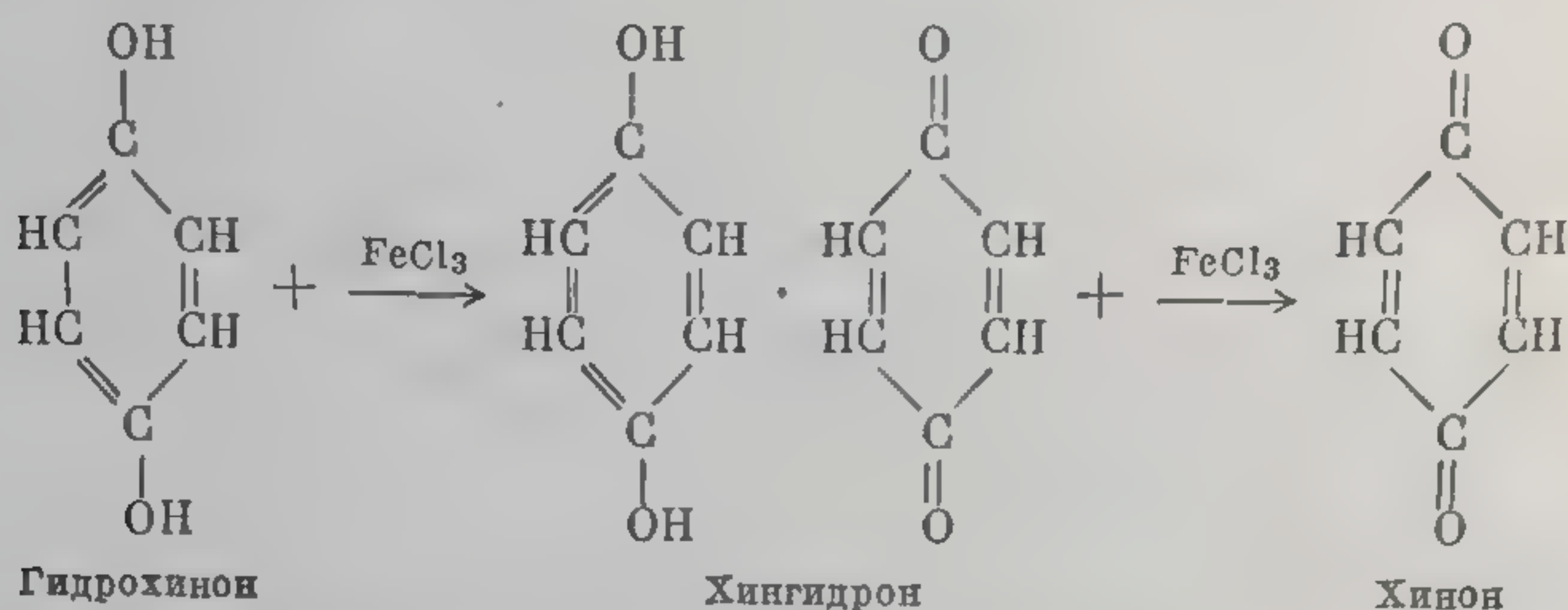
Из двухатомных фенолов некоторое судебнохимическое значение до настоящего времени сохранил лишь гидрохинон, широко применяемый в фотографии в качестве проявителя.

Судебнохимическое исследование на наличие гидрохинона производится только при специальных указаниях или характерных свойствах объекта исследования, например темно-зеленой окраске мочи отравленного, что указывает на присутствие хиногидрона—продукта неполного окисления гидрохинона в хинон.

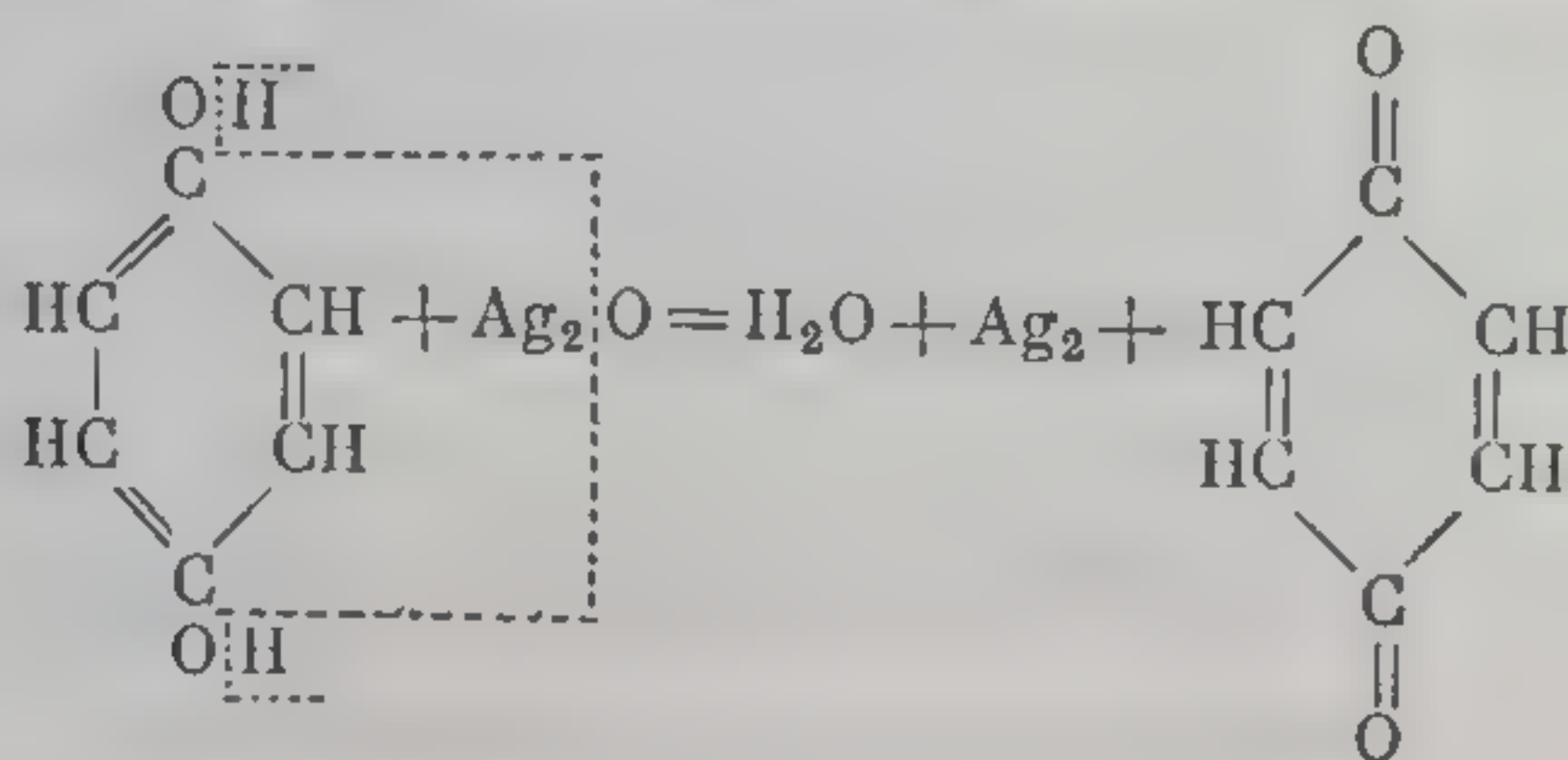
Гидрохинон представляет собой белые ромбические листочки горького вкуса. На воздухе в результате окисления кристаллы несколько буреют. Температура плавления 104°. При температуре 240—245° гидрохинон возгоняется в виде блестящих игольчатых кристаллов. Легко растворяется в спирте, эфире и воде.

Двухатомные фенолы, в том числе и гидрохинон, изолируются из биоматериала подкисленным спиртом или подкисленной водой: из мочи, подкисленной серной кислотой, извлекается непосредственно эфиром.

Качественное обнаружение гидрохинона. 1. Часть остатка по удалении органического растворителя смешивают с несколькими каплями дистиллированной воды и осторожно по каплям добавляют раствора хлорида окисного железа—появляется зеленое окрашивание (хингидрон), переходящее при добавлении избытка реактива в желтое (хинон)



2. К части исследуемого остатка добавляют несколько капель бесцветного прозрачного аммиачного раствора серебра—появляется черное окрашивание или черный осадок металлического серебра.

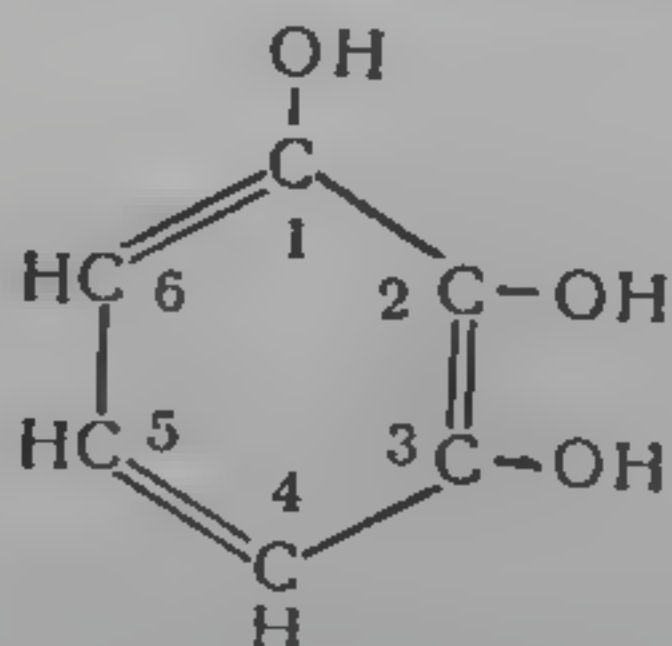


3. К части остатка добавляют раствор едкого натра—на воздухе раствор вследствие окисления гидрохинона начинает медленно принимать зеленое, затем бурое и, наконец, почти черное окрашивание.

Количественное определение гидрохинона. Для судебнохимических целей количественное определение гидрохинона не имеет большого значения, так как гидрохинон в организме быстро подвергается превращениям. Выводится гидрохинон почками.

Другие двухатомные фенолы—пирокатехин (1,2-диоксибензол) и резорцин (1,3-диоксибензол)—имеют еще меньшее, чем гидрохинон, судебнохимическое значение. С раствором хлорида окисного железа пирокатехин дает зеленое, а резорцин—фиолетовое окрашивание.

2. Пирогаллол, или 1, 2, 3-триоксибензол (Pyrogallolum)



Пирогаллол представляет собой бесцветные или серовато-желтые иглы горьковатого вкуса. Температура плавления 131—132°. При осторожном нагревании способен возгоняться. Растворяется в 2 ч. воды, 1,5 ч. спирта, 2 ч. эфира. Трудно раство-

рим в хлороформе, легче—в бензоле и сероуглероде. Кристаллы пирогаллола легко окисляются на воздухе и темнеют.

Судебнохимическое значение пирогаллола связано с достаточно широким применением его в фотографии в качестве проявителя, а также в медицине. Вследствие быстрого почернения в результате окисления пирогаллола в присутствии щелочного раствора перекиси водорода употребляется для окраски волос.

При ошибочных приемах растворов пирогаллола внутрь наступает тяжелое отравление, которое может закончиться смертью. Кожа при действии пирогаллола окрашивается в темно-бурый цвет. Моча отравленных имеет темно-бурую окраску.

Судебнохимическое исследование на наличие пирогаллола производится только при специальных заданиях о необходимости проведения такого исследования или при наводящих указаниях в материалах дела, а также при характерных свойствах объекта исследования.

Пирогаллол из объектов биологического происхождения изолируется подкисленным спиртом или подкисленной водой. При исследовании мочи производится извлечение эфиром после подкисления серной кислотой.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е п и р о г а л л о л а .

1. Часть остатка по удалении органического растворителя обрабатывают 1—2 каплями дистиллированной воды и смешивают с 1—2 каплями разбавленного свежеприготовленного раствора хлорида окисного железа—появляется красное или красно-бурое окрашивание, при добавлении карбоната кальция или свежеприготовленного раствора сульфата закисного железа переходящее в синее.

2. Часть остатка после удаления органического растворителя смешивают с несколькими каплями раствора едкого натра—моментально происходит побурение, а затем почернение раствора.

3. К части остатка добавляют небольшое количество аммиачного раствора серебра—тотчас или через весьма непродолжительный отрезок времени наблюдается побурение и далее почернение раствора вследствие выделения металлического серебра.

К о л и ч е с т в е н н о е о п р е д е л е н и е п и р о г а л л о л а .
В объектах биологического происхождения количественное определение пирогаллола не представляет интереса, так как он в организме быстро подвергается превращениям и получающиеся продукты выводятся почками.

Другие трехатомные фенолы, т. е. оксипдроксипон (1,2,4-триоксибензол) и флороглюцин (1,3,5-триоксибензол), токсикологического, а следовательно, и судебнохимического значения не имеют.

§ 4. ПОЛИНИТРОСОЕДИНЕНИЯ

В практике судебнохимического анализа необходимость в исследовании на наличие ароматических полинитропроизводных (динитрбензол, динитротолуолы, тринитротолуол и другие нитропроизводные углеводородов) может возникнуть преимущественно при решении вопросов о производственных отравлениях, так как большинство полинитропроизводных ароматического ряда ядовито. Ароматические полинитропроизводные являются в большинстве своем кристаллическими веществами и имеют широкое применение в различных областях промышленности: в синтезе органических красителей, в производстве некоторых фармацевтических

препаратов, фотопроявителей, в средствах для пропитки дерева, например в триолите¹, в фотографии и других областях.

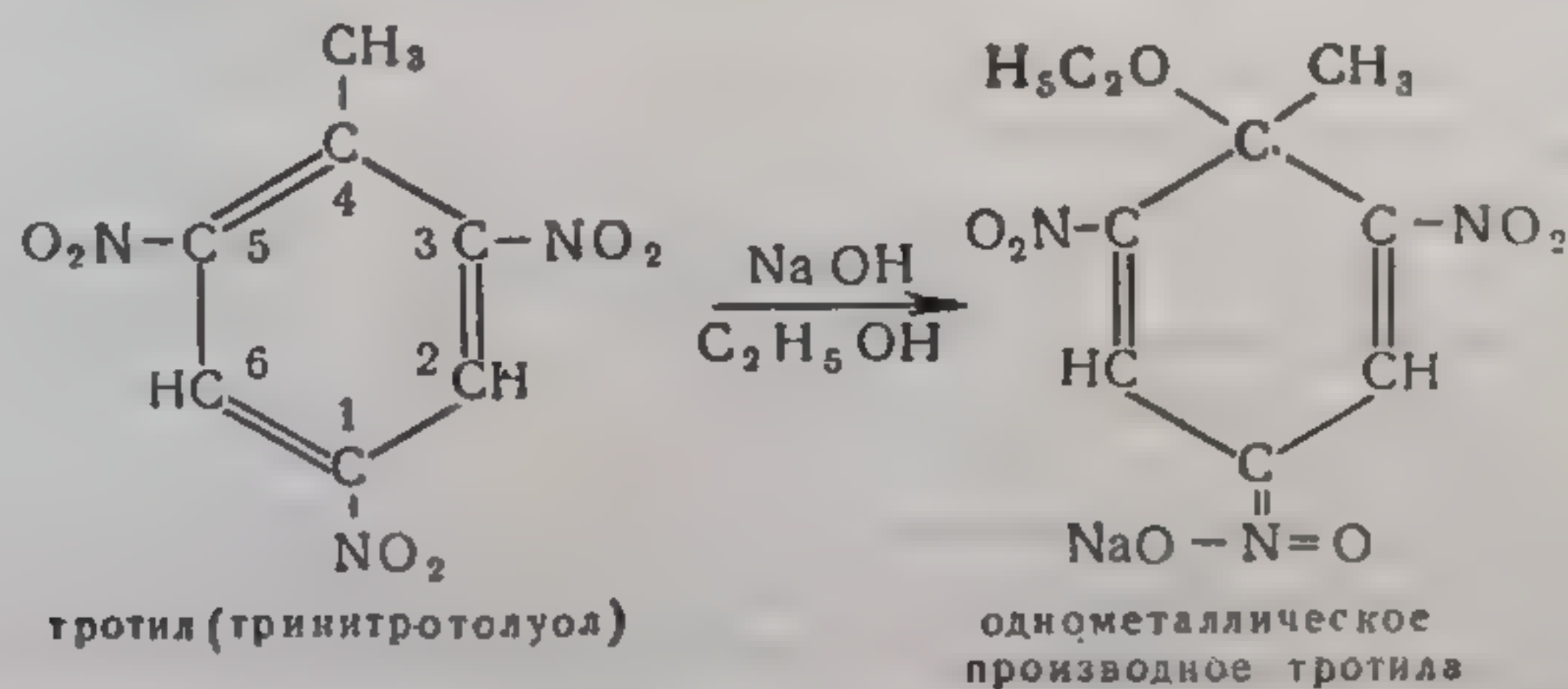
Объектами исследования могут быть моча лиц, работающих с полинитросоединениями, воздух рабочих помещений и даже внутренние органы трупов людей и животных. Исследование на наличие этой группы веществ производится только при специальных заданиях, наводящих указаниях в материалах дела или полученных при осмотре объекта исследования, например указание на характерное лимонно-желтое окрашивание подкожной клетчатки брюшины, сальника, слизистой рта, склер, наблюдавшихся при вскрытии трупа отравленного человека или животного.

Из биоматериала полинитропроизводные изолируются подкисленным спиртом или подкисленной водой, а затем органическим растворителем, например эфиром.

Мочу при исследовании (лучше суточную ее порцию) сильно подкисляют разведенной серной кислотой и повторно извлекают эфиром. Эфирные вытяжки сливают вместе, промывают небольшим количеством воды. Фильтруют через сухой фильтр и эфир удаляют при комнатной температуре.

Качественное обнаружение полинитропроизводных. Общей реакцией для всех полинитропроизводных являются реакции окрашивания при действии раствором едкого натра после предварительного растворения в ацетоне (винном или метиловом спирте). Для этого остаток после удаления эфира растворяют в нескольких каплях ацетона (винного или метилового спирта) и к полученному раствору добавляют 2—4 капли 5% раствора едкого натра. При наличии динитробензола жидкость окрашивается в сине-фиолетовый цвет, при наличии динитротолуола—в синий, а тринитротолуола—в красный цвет.

Реакцию образования окрашенных соединений объясняют появлением при действии едкого натра хиноидного строения. Реакция, возможно, идет и дальше².



Чувствительность реакции для динитробензола и тринитротолуола 0,001 мг.

Количественное определение полинитропроизводных основано на колориметрическом сравнении окраски исследуемой пробы после обработки ее ацетоном и 5% водным раствором едкого натра со стандартной шкалой, приготовленной в равных условиях.

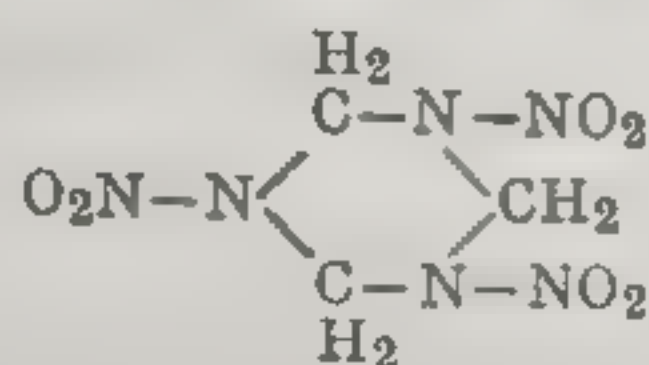
Определение полинитропроизводных в воздухе производственных помещений. Производится просасыванием определенного количества воздуха через ватный фильтр.

¹ В состав триолита входит 80% фторида натрия, 15% 1,2, 4-динитрофенола и 5% бихромата натрия. И. П. Западнюк (Фармакология и токсикология, 1946, № 4, стр. 49—1) приводит случай отравления людей и животных триолитом, употребляемым для предохранения деревянных частей (шпалы, деревянные столбы) от гниения.

² Горст. Химия и технология нитросоединений. Тротил. Москва, 1940.

растворением адсорбированного соединения в этиловом спирте, метилэтилкетоне или ацетоне и обнаружением и определением полинитропроизводного реакцией с 5% раствором едкого натра¹.

Гексоген, или циклотриметилентринитроамин

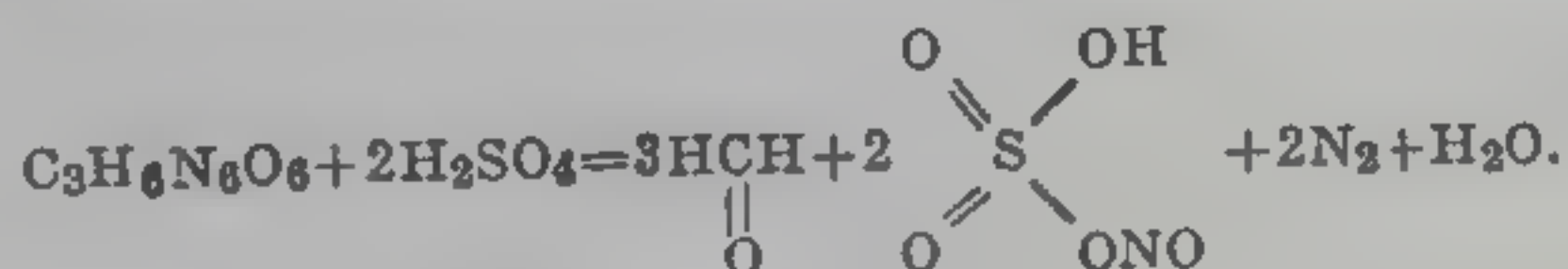


Гексоген представляет собой белые кристаллы без запаха и вкуса с температурой плавления 203,5° (с разложением). Температура вспышки 215°. Является сильным взрывчатым веществом. В воде растворяется всего около 0,01% гексогена, в горячей воде—0,16%, в этиловом эфире, бензоле, хлороформе—0,02%, в холодном этиловом спирте—0,09%, а в горячем—0,7%. Гексоген хорошо растворяется в ацетоне.

Применяется гексоген как взрывчатое вещество. Имели место запросы о судебнохимическом обнаружении и определении гексогена в биоматериале (в смеси его с крахмалом) в связи с отравлениями этим веществом.

Метод изолирования гексогена из биоматериала разработан С. М. Соколовым² и заключается в следующем: 200 г объекта (внутренние органы трупа) заливают 200 мл смеси винного спирта и эфира 1:1. Извлечение производят в течение 2 суток при комнатной температуре и частом взбалтывании. Спирто-эфирную вытяжку отфильтровывают. Фильтрат выпаривают на водяной бане досуха и сухой остаток извлекают 100 мл холодного винного спирта. Спиртовое извлечение выпаривают досуха на водяной бане, остаток обрабатывают 50 мл горячей воды и раствор фильтруют горячим. Выпавший при остывании осадок отделяют путем центрифугирования и исследуют по описанному ниже. Если осадок не выпадает или он незначителен, то водный раствор извлекают эфиром. Эфир испаряют при комнатной температуре и исследуют качественными реакциями на гексоген; открывается 0,02—0,04 г вещества.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е г е к с о г е н а. В основу качественного обнаружения гексогена положена реакция взаимодействия его с концентрированной серной кислотой:



Образовавшийся в результате разложения гексогена формальдегид может быть обнаружен реакцией с морфином или кодеином в концентрированной серной кислоте, для чего делают следующее:

1) испытуемый на гексоген остаток смешивают в фарфоровой чашечке или на фарфоровой пластинке с 1 или несколькими каплями концентрированной серной кислоты и к раствору добавляют несколько крупинок морфина или кодеина—получается синее или сине-фиолетовое окрашивание;

2) часть остатка в фарфоровой чашке или на фарфоровой пластинке смешивают с раствором дифениламина в концентрированной серной кислоте (0,01 г дифениламина на 100 ч. концентрированной серной кислоты и 16 ч. воды)—появляется синее окрашивание (реакция на другой продукт разложения гексогена);

3) часть остатка в фарфоровой чашке или на фарфоровой пластинке растворяют в концентрированной серной кислоте. Сернистый раствор разбавляют двух-трехкратным объемом воды. Добавляют несколько капель раствора сульфаниловой кислоты, охлаждают и через 15 минут добавляют свежеприготовленного щелочного раствора бета-нафтола—появляется оранжево-красное окрашивание вследствие образования азокрасителя.

К о л и ч е с т в е н н о е о п р е д е л е н и е г е к с о г е н а. Для количественного определения удобным методом может служить колориметрическое определение гексогена по формальдегиду с фуксинсернистым реактивом³. Для этого к остатку по

¹ Сведения об исследовании воздуха на наличие динитробензола, динитротолуола, тринитротолуола и других подобных соединений можно найти в соответствующих руководствах.

² Сборник научных работ по судебной медицине и пограничным областям, 1955, стр. 269—270.

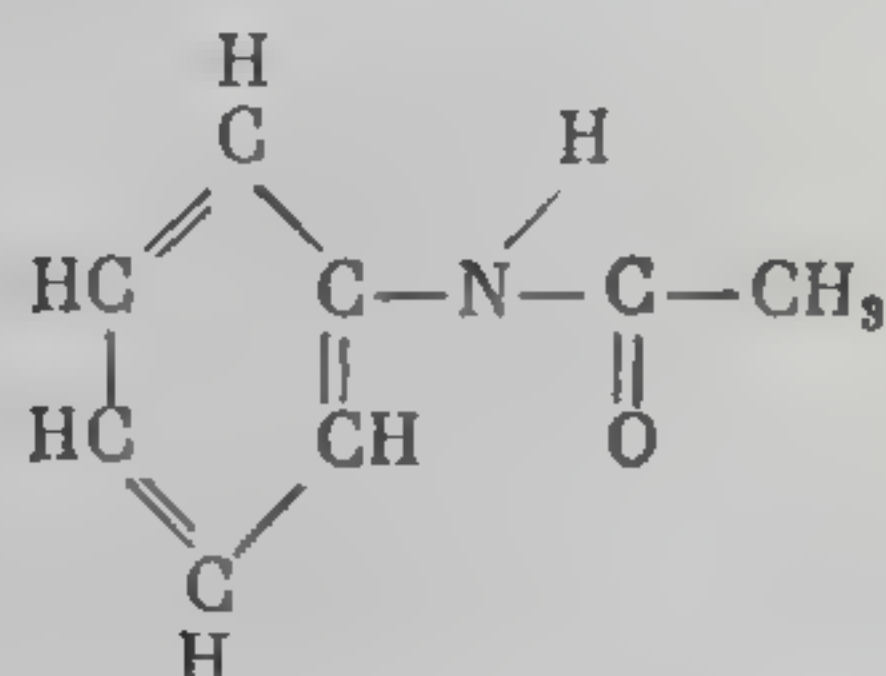
³ М. С. Быховская, С. Л. Гинзбург, О. Д. Хализова. Практическое руководство по промышленно-санитарной химии. Медгиз, 1954, стр. 202.

удалении эфира прибавляют 0,3 мл серной кислоты удельного веса 1,84 до полного смачивания остатка. Через 10 минут сюда же добавляют 2 мл фуксинсернистой кислоты и еще через 40 минут добавляют дистиллированную воду до объема 5 мл. Фиолетовая окраска полученного раствора сравнивается через 30 минут со стандартной шкалой растворов, приготовленных из гексогена.

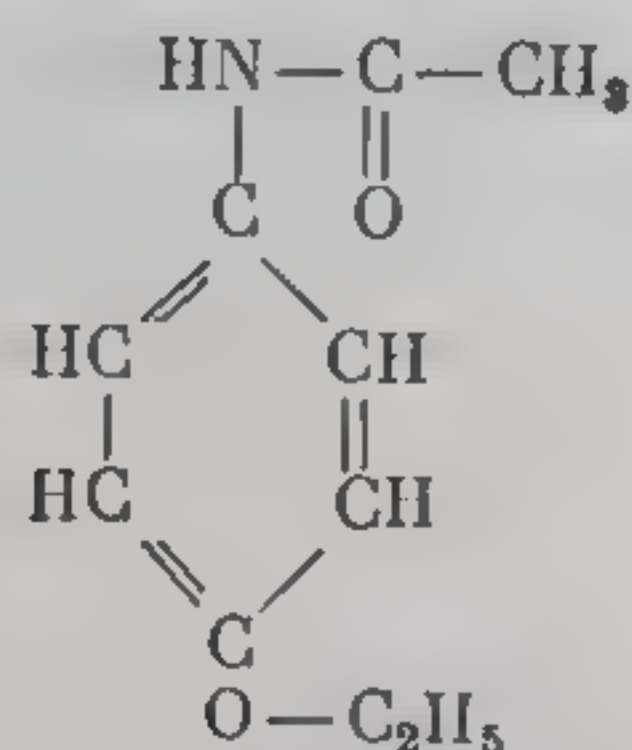
Стандартную шкалу готовят с содержанием гексогена в 0; 0,03; 0,06; 0,09 и 0,012 мг и в пробирки добавляют при тех же условиях (по возможности одновременно) те же реактивы, что и в испытуемую пробу. Чувствительность метода 0,03 мг в определяемом объеме.

§ 5. ПРОИЗВОДНЫЕ АНИЛИНА И ПАРА-АМИНОФЕНОЛА

1. Антифебрин, или ацетанилид (Antifebrinum. Acetanilidum)



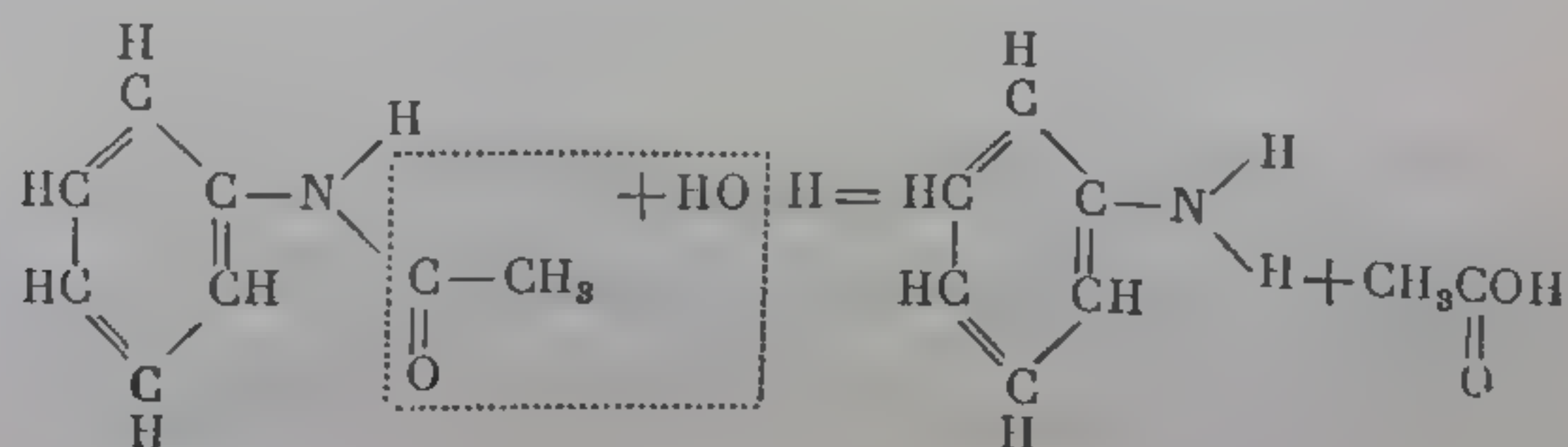
и фенацетин, или пара-ацетофенетидин (Phenacetinum)



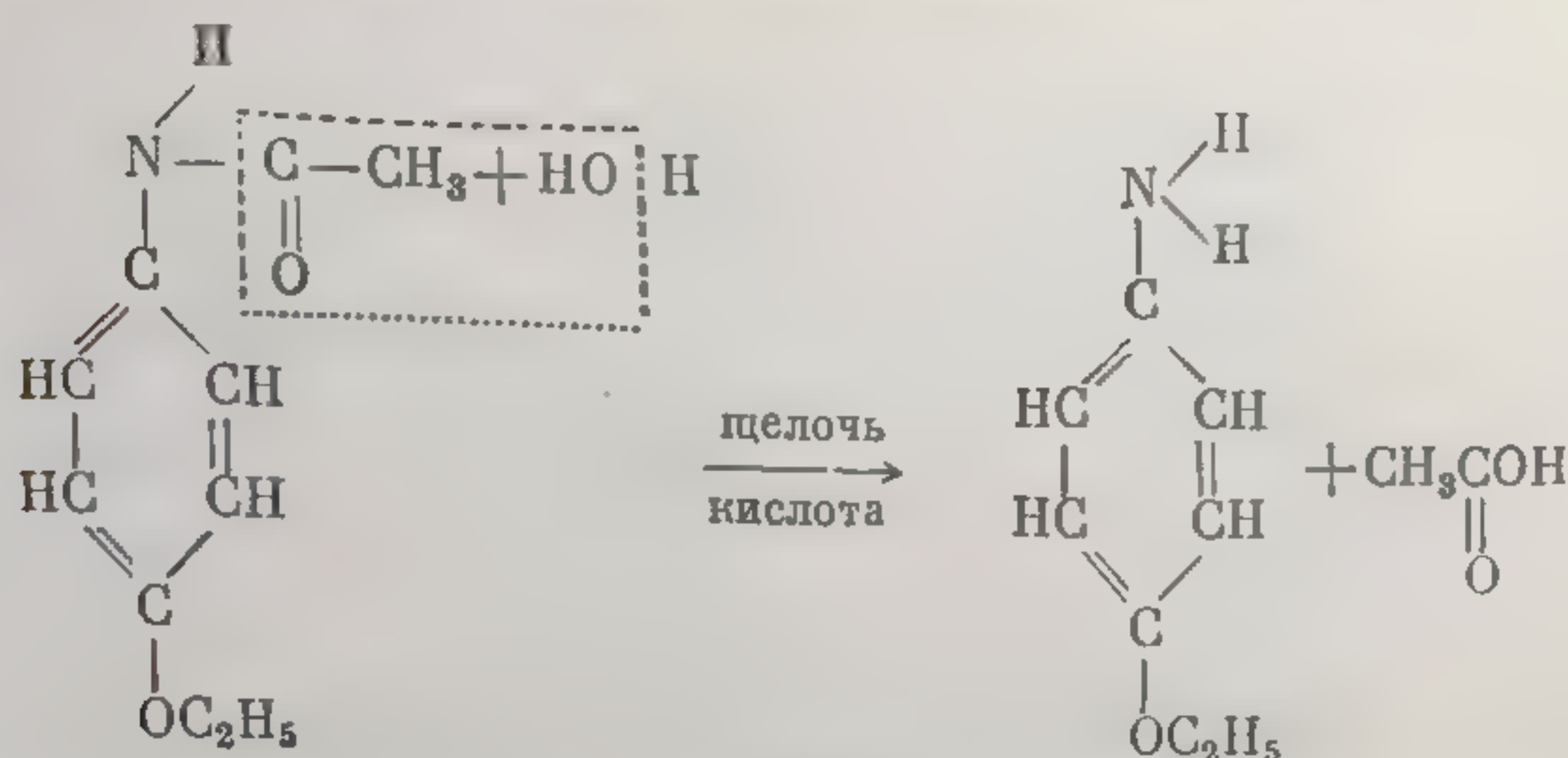
Антифебрин представляет собой бесцветные блестящие листочки или пластинки слегка жгучего вкуса, без запаха, с температурой плавления 113—115°. Фенацетин является бесцветным кристаллическим веществом, кристаллы которого имеют вид блестящих листочков, без запаха и вкуса, с температурой плавления 134—136,5°. Оба вещества трудно растворяются в холодной воде (антифебрин 1:1400) и лучше в горячей воде (фенацетин 1:70). Оба препарата хорошо растворимы в спирте (фенацетин 1:16), эфире, хлороформе.

И антифебрин, и фенацетин применяются как противолихорадочные средства. При передозировках как один, так и другой могут вызвать отравления.

Ядовитые свойства антифебрина и фенацетина обусловлены переходом их при омылении в анилин и фенетидин. При этом нужно отметить, что фенетидины, т. е. эфиры пара-аминофенола $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{OH}$ еще токсичнее, чем анилин. В результате омыления антифебрина получается анилин:



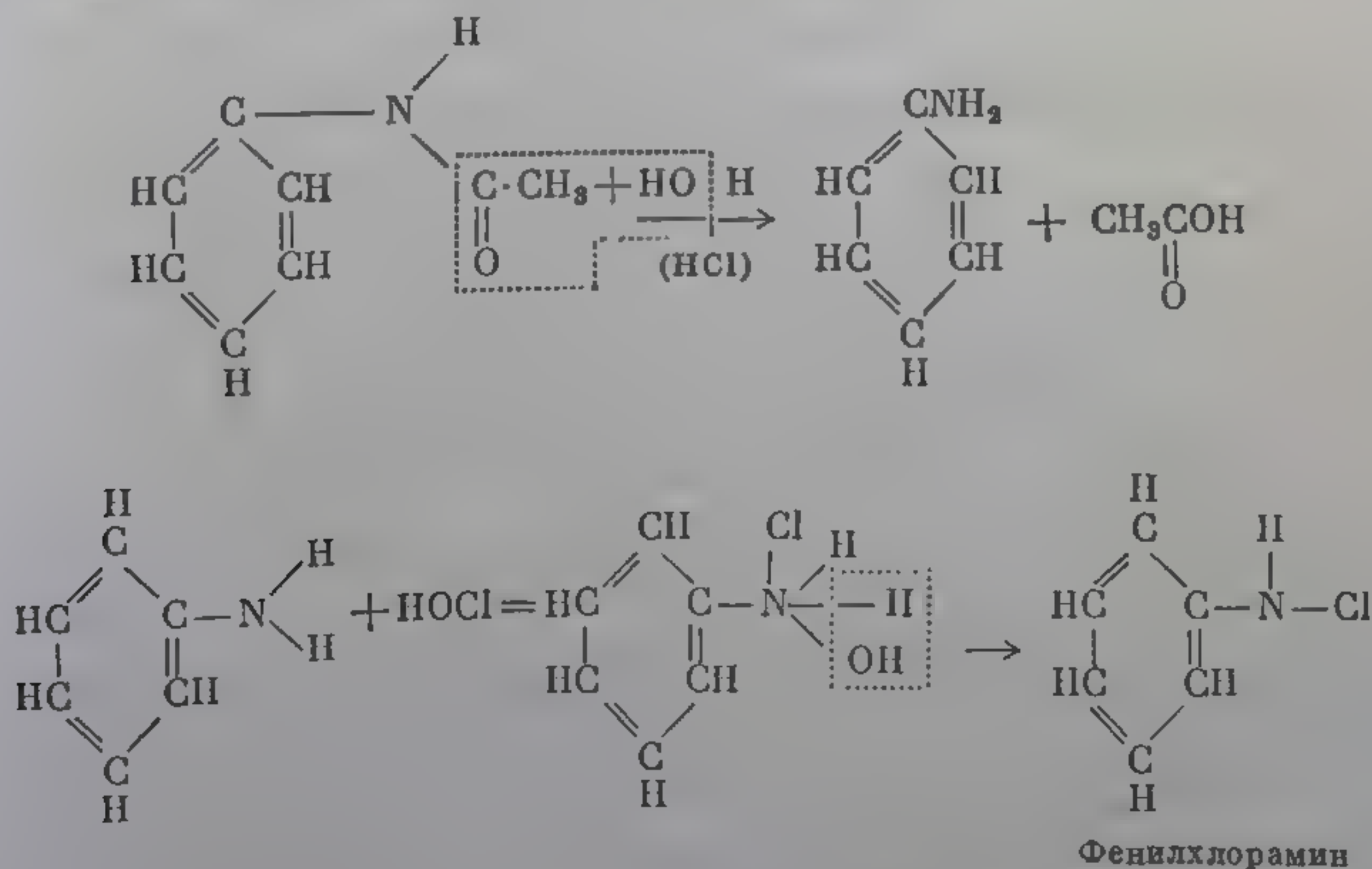
Аналогично фенацетин при омылении дает пара-аминифенол¹:



Исследование на наличие антифебрина и фенацетина производится не всегда. Поводом для исследования служат запросы судебных следственных органов, обстоятельства дела, характерный вид остатка после удаления органического растворителя при извлечении из кислого раствора.

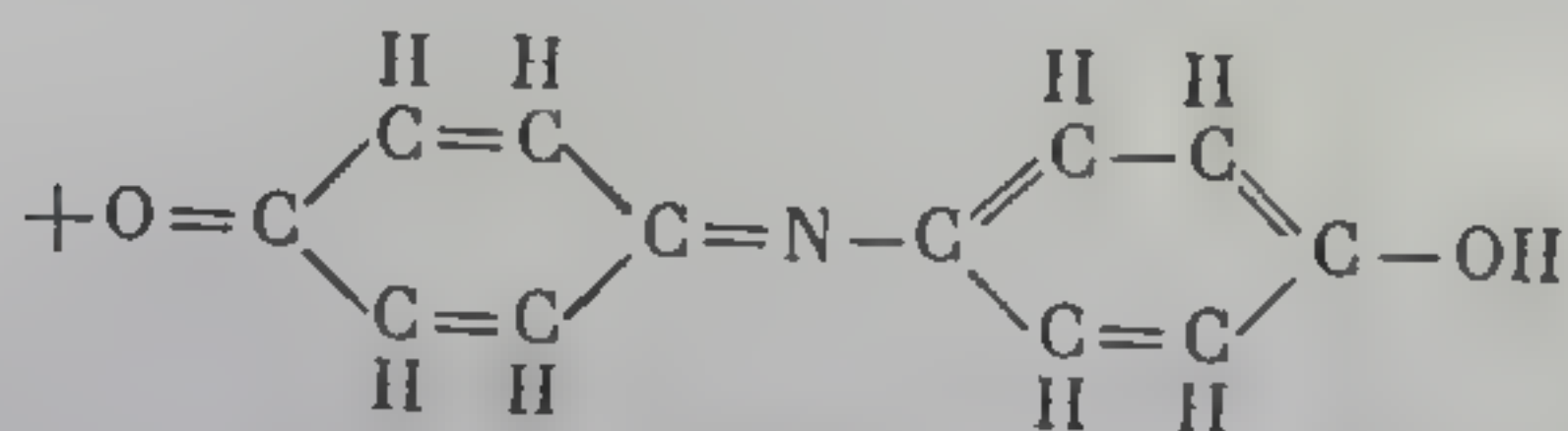
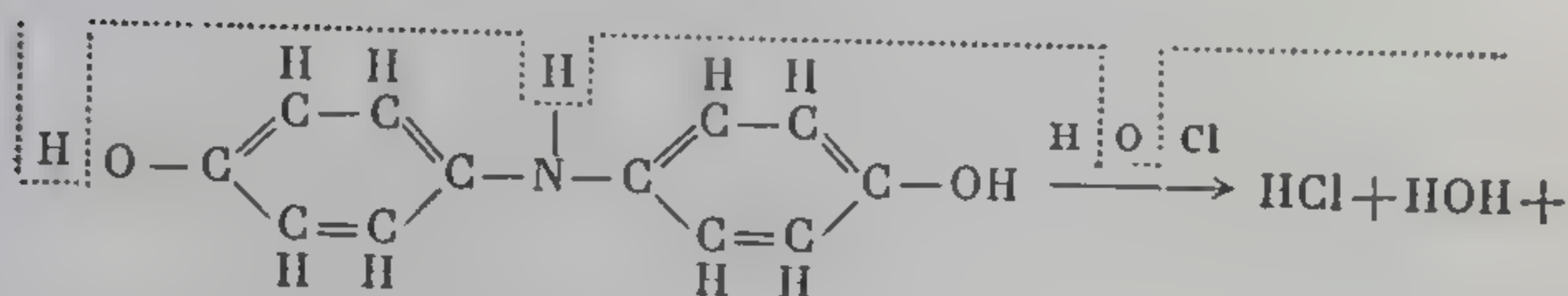
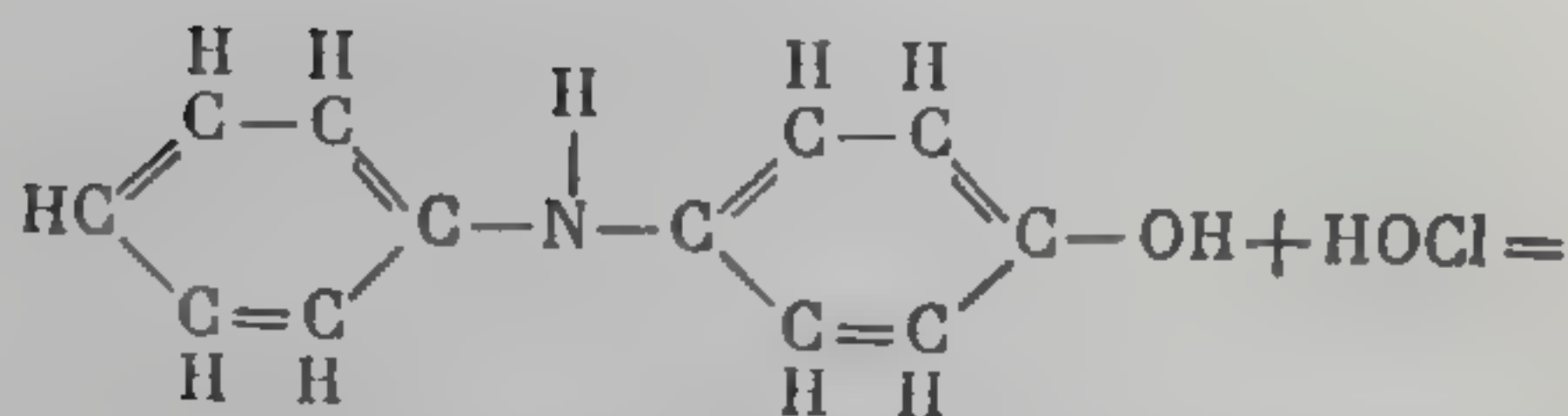
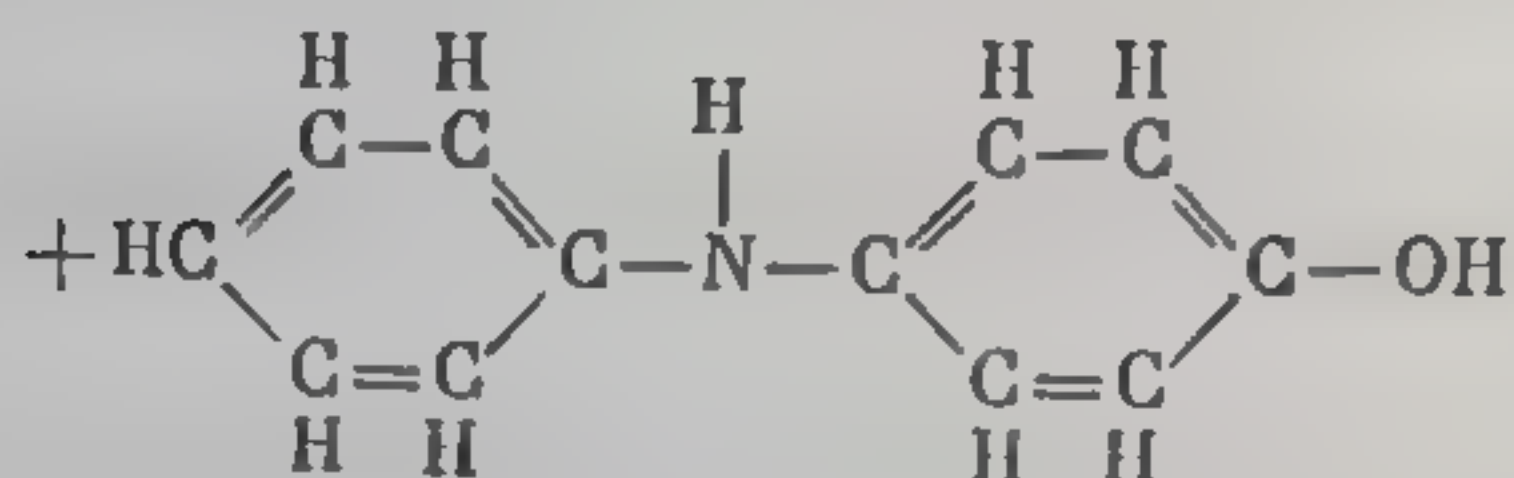
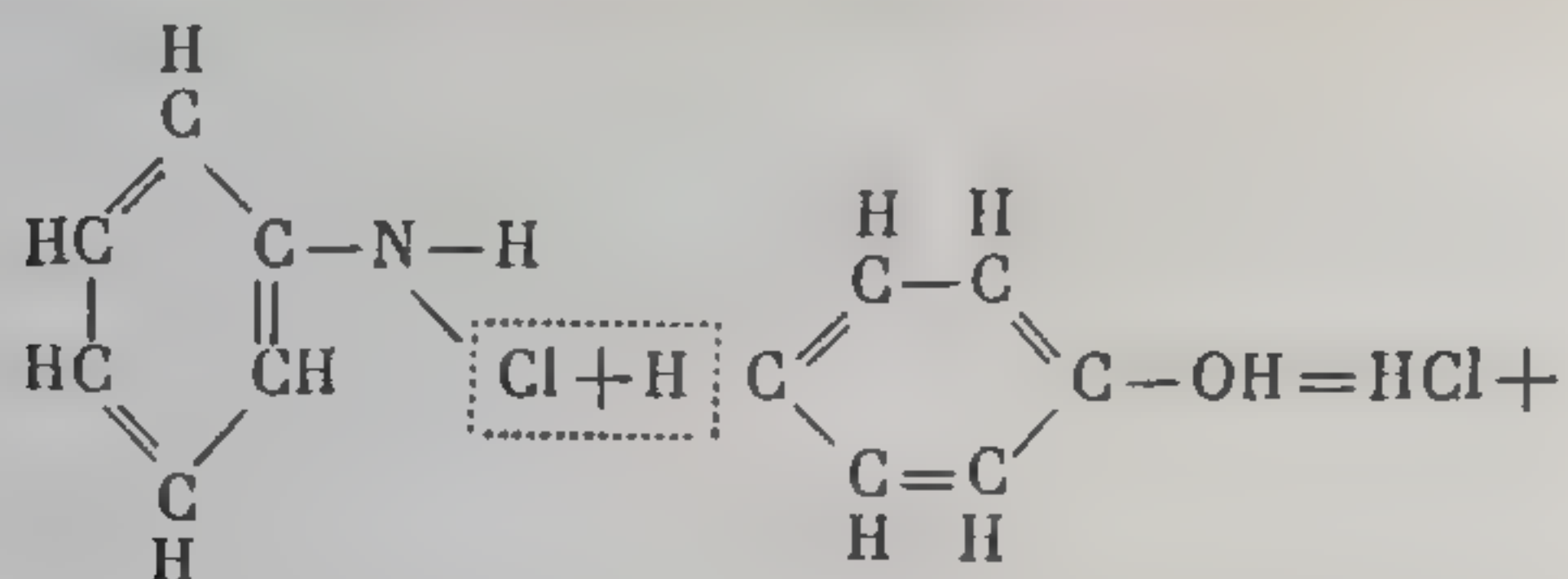
К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е. Большинство качественных реакций антифебрина и фенацетина основаны на омылении этих препаратов и качественном обнаружении продуктов омыления.

1. Общей реакцией для обнаружения антифебрина и фенацетина является реакция образования индофенола. Для этого остаток по испарении кислого хлороформного извлечения кипятят приблизительно 1 минуту с концентрированной соляной кислотой. Жидкость по охлаждении разбавляют 1—2 мл дистиллированной воды, прибавляют 1 каплю раствора фенола и несколько капель свежеприготовленного раствора хлорной извести—при взбалтывании появляется красно-фиолетовое окрашивание. При подщелачивании аммиаком красно-фиолетовое окрашивание переходит в синее (иногда через несколько минут).

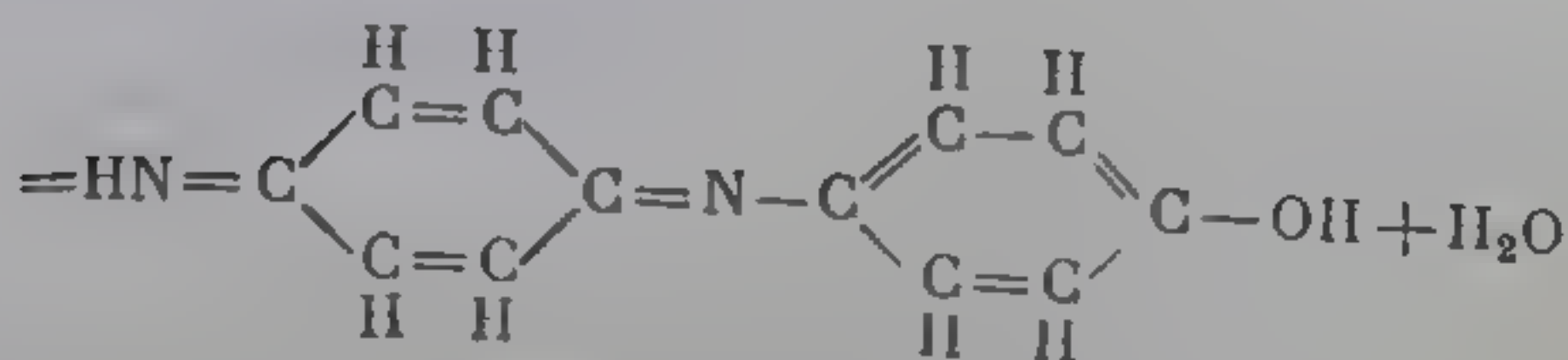
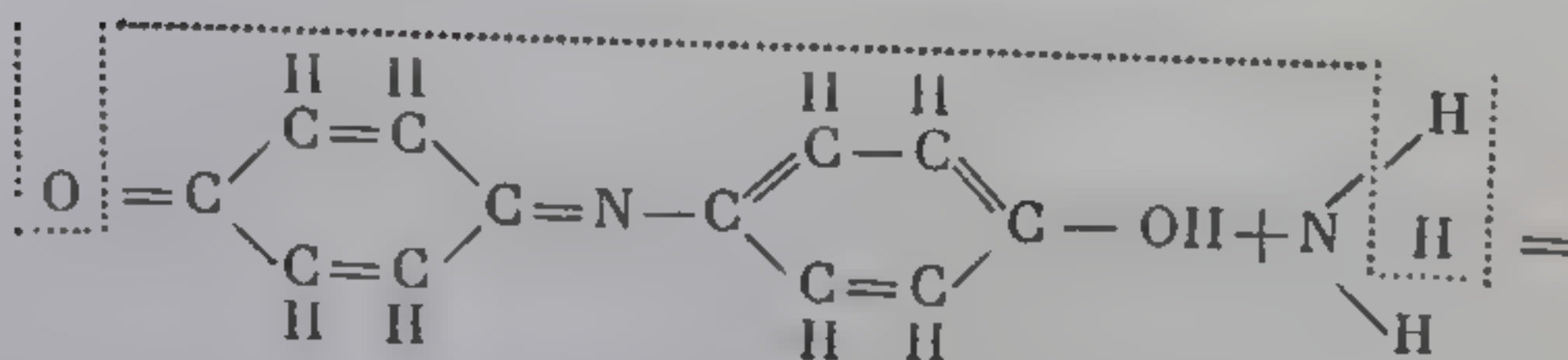


¹ Пара-аминофенол и его производные—метил-пара-амипофенол (метол), диаминофенол (амидол) и др. при приемах внутрь ядовиты и были объектами судебнохимического исследования. См.: Т. А. С а в е л ь е в а. Случай отравления фотопроявителем. Сборник научных работ по судебной медицине и пограничным областям. М., 1955, № 2, стр. 262—264.

Конденсация его и дальнейшее окисление дают:



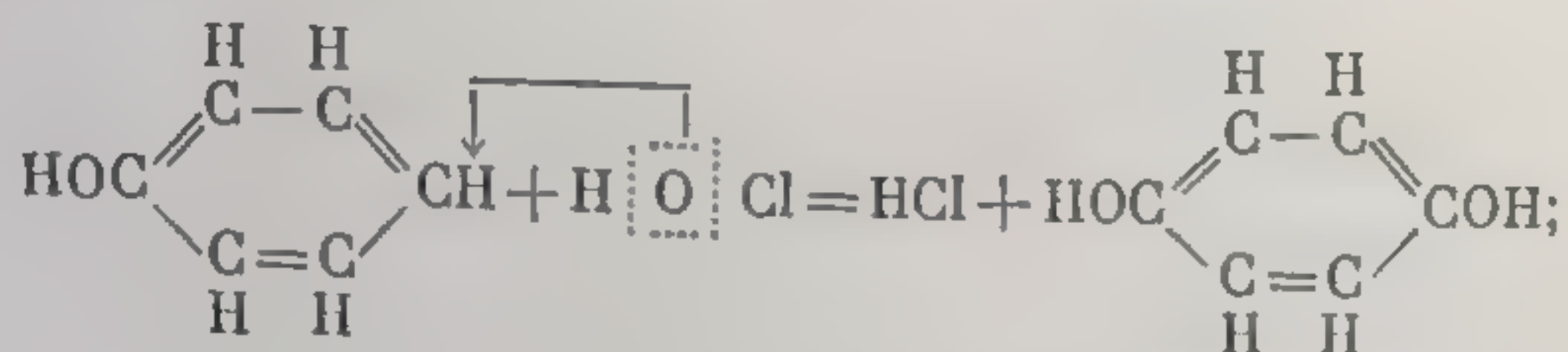
Красно-фиолетовое окрашивание



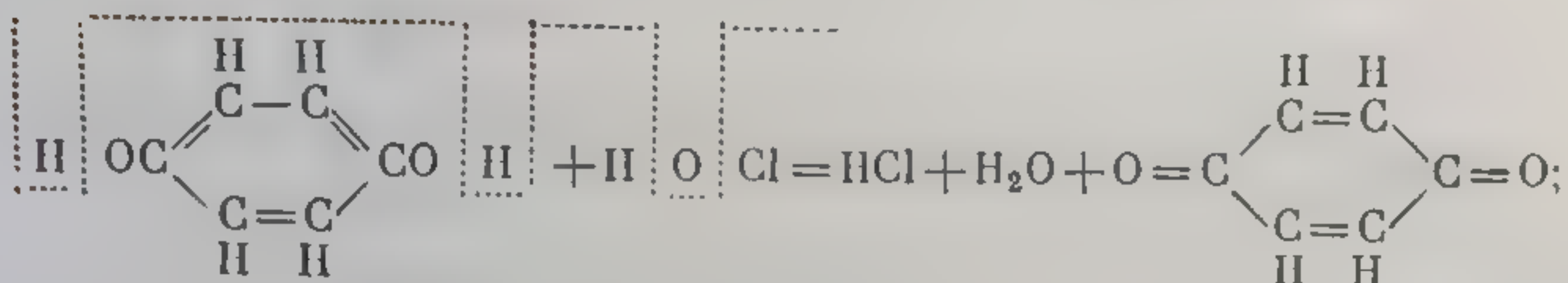
Синее окрашивание
(индофенол)

Аналогично ведет себя и фенацетин, только в результате омыления получается не анилин, а пара-аминсфенол. Реакция получения индофенола является, таким образом, общей для антифебрина и фенацетина.

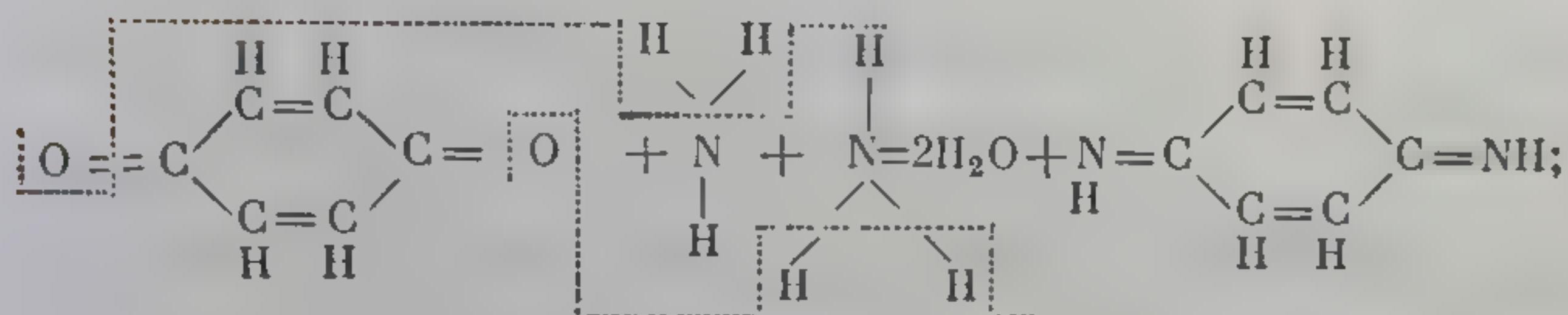
Необходимо указать, что синее окрашивание от добавления аммиака характерно для анилина и фенацетина только при условии появляющегося вначале красно-фиолетового окрашивания, так как один фенол в аммиачном растворе от действия хлорной извести может дать синее окрашивание, что может быть объяснено следующим образом:



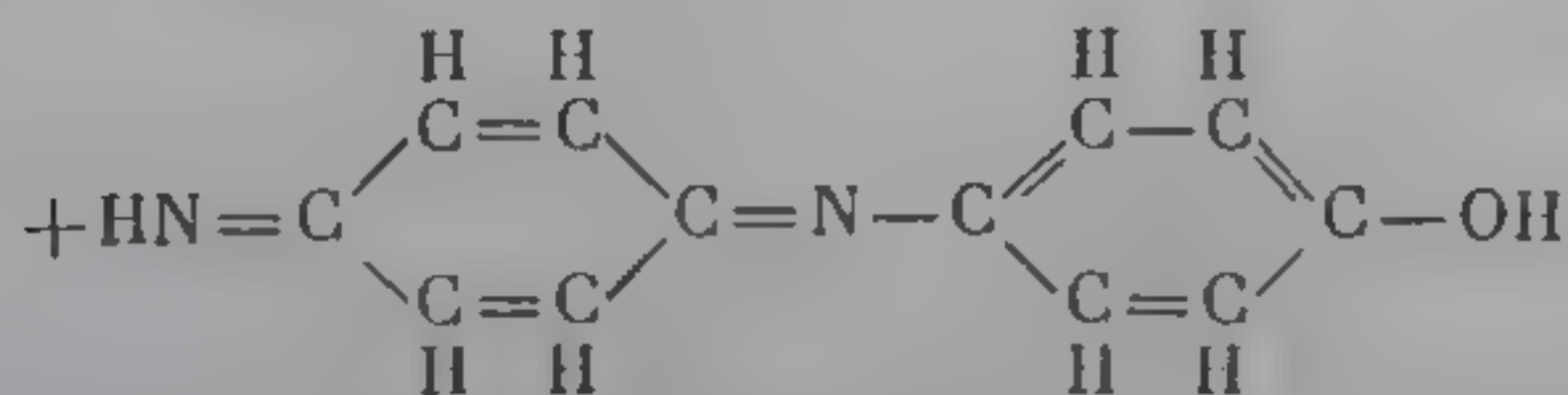
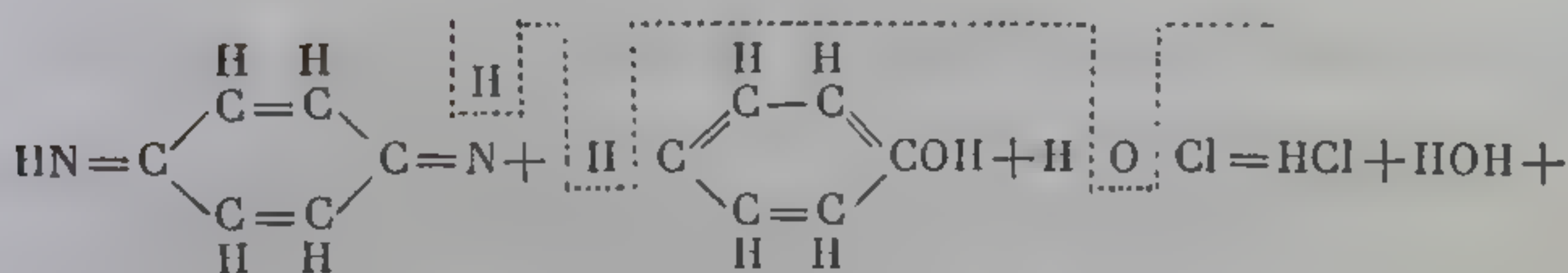
Гидрохинон



Хинон

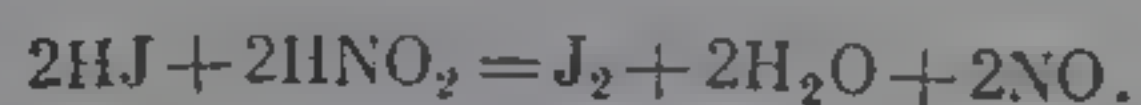
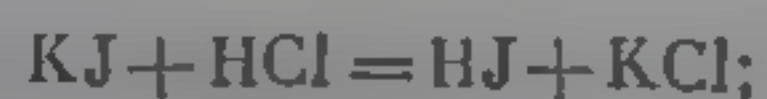


Хинондиимин

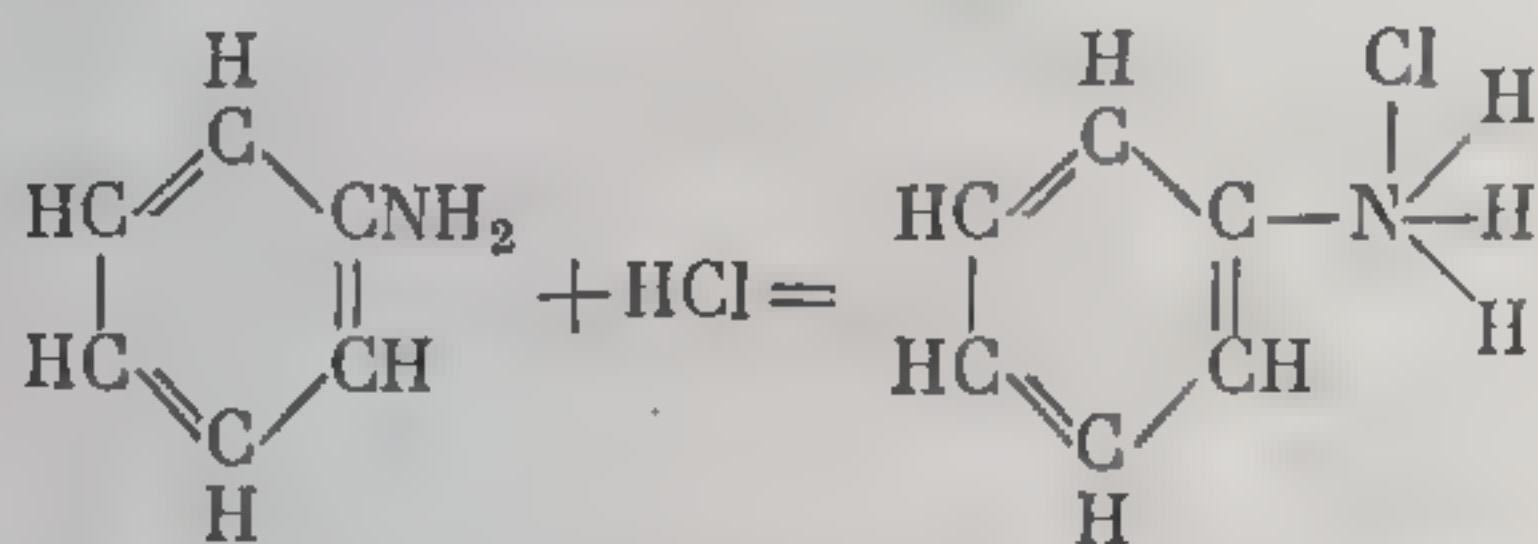


Индофенол
(синее окрашивание)

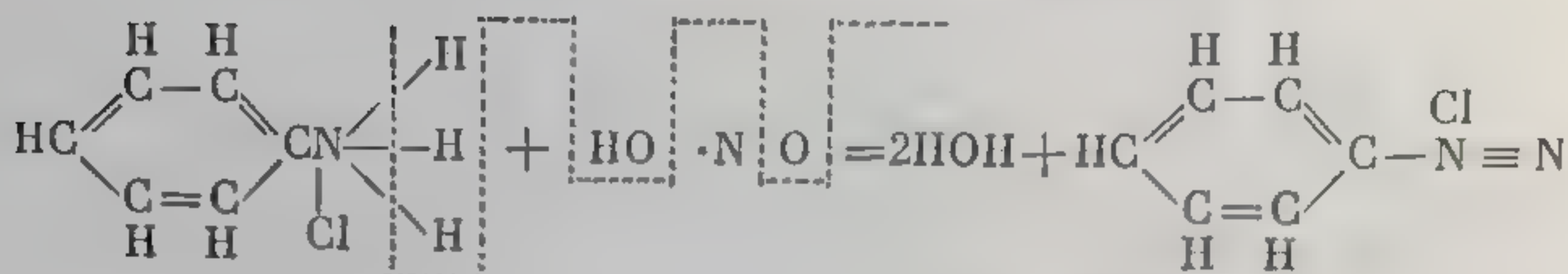
2. Анилин или фенетидин как продукты омыления антифебрина или фенацетина могут быть обнаружены также реакцией получения азокрасителя. Для этого часть солянокислого раствора (см. 1-ю реакцию) охлаждают по возможности до 0° и диазотируют путем внесения в исследуемый раствор 1% раствора нитрита натрия. Последний добавляют по каплям до тех пор, пока при смачивании исследуемым раствором йодкрахмальной бумажки не появится посинения:



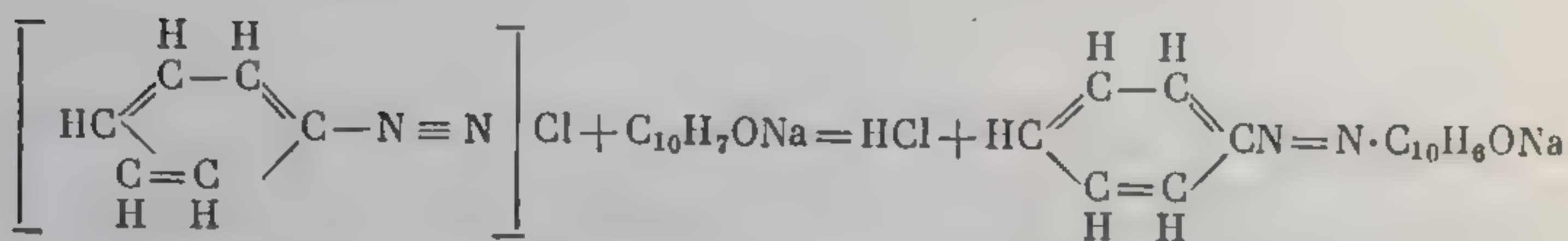
Появление синего окрашивания йодкрахмальной бумажки¹ указывает на конец реакции диазотирования. Тогда на полученный раствор осторожно накладывают щелочной раствор бета-нафтола—тотчас появляется красное кольцо азокрасителя. Интенсивность окраски зависит от количества амина в испытуемом растворе.



Хлористоводородная соль анилина



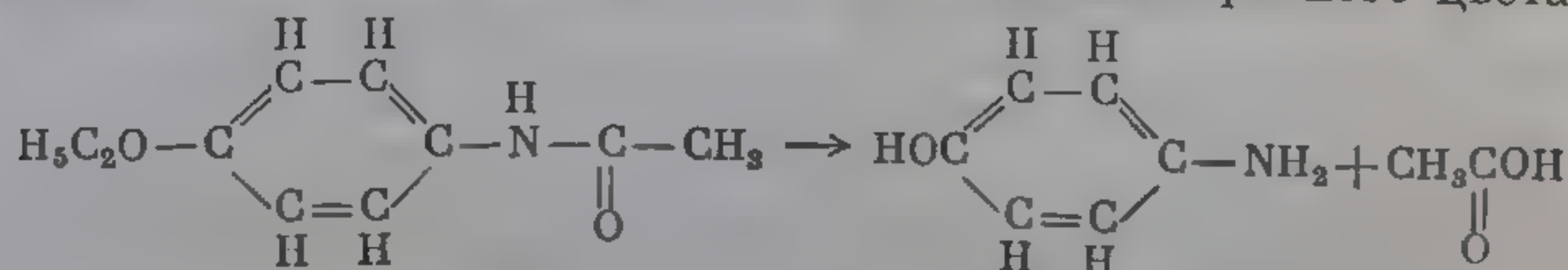
Соль диазония



3. Для обнаружения второго продукта омыления антифебрина или фенацетина часть остатка, полученного после испарения хлороформа, нагревают на кипящей водяной бане с 3—5 каплями концентрированной серной кислоты и примерно таким же количеством капель этилового спирта. По охлаждении смесь осторожно выливают в фарфоровую чашку с дистиллированной водой—ощущается приятный запах уксусно-этилового эфира.

4. Реакцией образования изонитрила возможно отличить антифебрин от фенацетина. Для этого часть остатка, полученного испарением хлороформного извлечения, 2—3 минуты кипятят с 5—10 каплями спиртового раствора едкого натра и 1—2 каплями хлороформа—ощущается характерный и неприятный запах изонитрила.

5. Для отличия фенацетина от антифебрина часть остатка, полученного испарением хлороформного извлечения, кипятят с 10—15 каплями концентрированной соляной кислоты, охлаждают и смешивают с 1—2 каплями 2% раствора хромового ангидрида—появляется рубиново-красное окрашивание. Реакция объясняется тем, что при нагревании фенацетина с соляной кислотой получается пара-аминофенол, дающий при взаимодействии с хромовым ангидридом продукты окисления красного цвета.

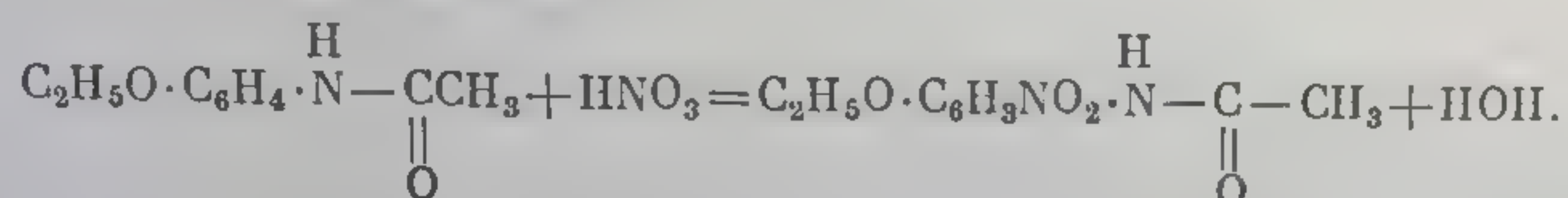


Пара-аминофенол

¹ Йодкрахмальную бумажку готовят, смачивая фильтровальную бумагу раствором йодида калия и крахмального клейстера и высушивая ее. Бумажка не должна сплывать при смачивании разведенной кислотой, что указывает на присутствие в KJ йодата калия JO_3 .

Анилин, являющийся продуктом омыления антифебрина, таким свойством не обладает.

6. Второй отличительной реакцией фенацетина является его способность при нагревании с 20% азотной кислотой давать желтое окрашивание (при малых количествах фенацетина), оранжево-красное (при больших количествах) или желтый кристаллический осадок нитрофенацетина в виде игл. Для этого часть остатка, полученного по испарении хлороформа из хлороформного извлечения, с помощью 3—5 капель хлороформа переносят на предметное стекло, насливая каплю за каплей. По испарении хлороформа на остаток действуют 1—2 каплями 20% азотной кислоты и нагревают, держа предметное стекло высоко над пламенем спиртовой горелки. При возможно медленном испарении HNO_3 образуются желтые иглы, пучки игл и дендриты нитрофенацетина, удобные для наблюдения их под микроскопом:



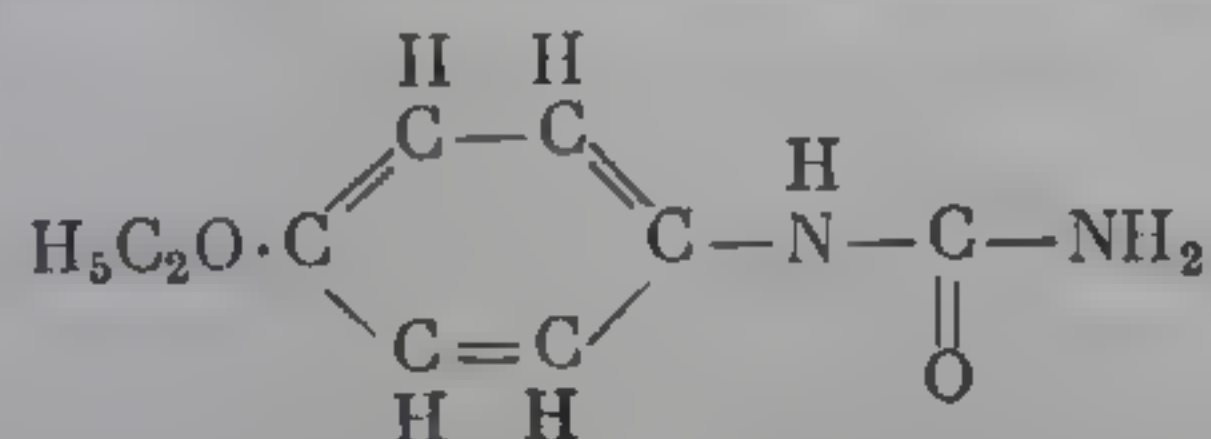
При относительно больших количествах изолированного фенацетина полученные кристаллы отделяют фильтрованием, промывают и высушивают. Температура плавления нитрофенацетина 103° .

Количественное определение. Все операции по изолированию антифебрина и фенацетина, как и любого другого ядовитого или сильнодействующего вещества, ведутся как количественные. Хлороформное извлечение испаряют во взвешенном сосуде (фарфоровая чашка, чашка Петри и т. д.). Привес дает количество вещества во взятой навеске.

При исследовании остатков медикаментов количественное определение антифебрина и фенацетина производят по ФVIII.

Судьба антифебрина и фенацетина в организме. Антифебрин и фенацетин из организма выводятся главным образом в виде сульфатов производных пара-аминофенола.

2. Дульцин, или этоксифенилмочевина



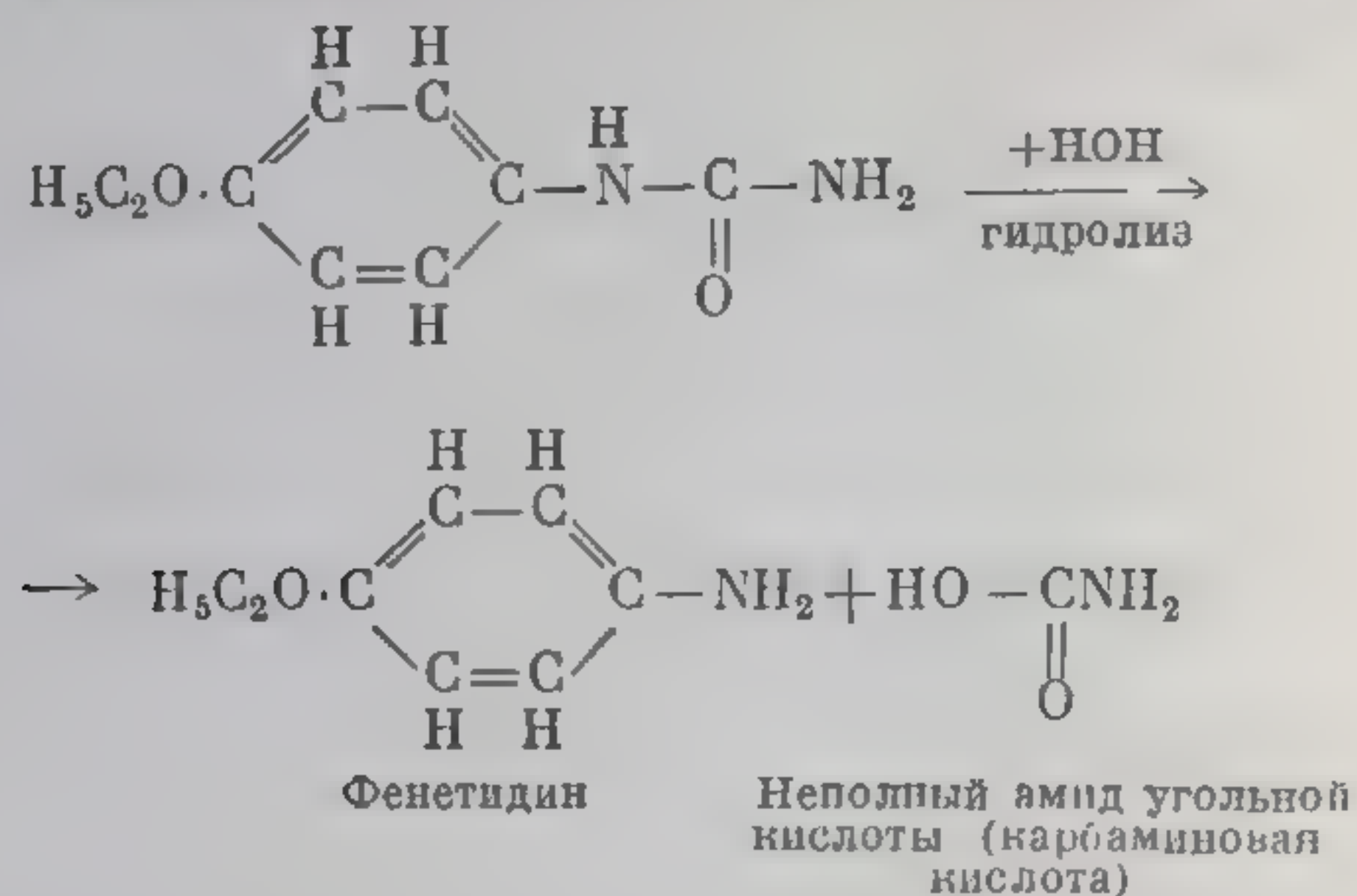
Из производных фенетидина приобрел некоторое судебнохимическое значение дульцин—заменитель сахара, более дешевый продукт. Дульцин, так же как и сахарин, в общепотребительных дозах сравнительно неядовит, но превышение доз этого вещества иногда приводило к отравлениям, особенно детей¹.

Дульцин представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления $173—174^\circ$. Он слаще тростникового сахара в 70—350 раз. Вещество легко растворяется в спирте, труднее—в эфире и хлороформе, растворяется в воде. Из насыщенных водных растворов (1:800), особенно при понижении температуры, выделяется в виде кристаллов, создавая неравномерную концентрацию вещества в таких объектах, как сиропы.

¹ В книге по токсикологии Э. Штаркенштейна, Э. Роста и П. Поля (М., 1933, стр. 107) имеется указание на единичные случаи смертельных отравлений детей от приема 8—10 г дульцина. В одном из случаев смерть наступила через 40 часов.

Дульцин обладает кумулятивными свойствами.

Одним из продуктов гидролиза дульцина, например под влиянием кислот, является фенетидин, обладающий ядовитыми свойствами:



Судебнохимическое исследование на наличие дульцина производится только при наличии тех или иных указаний—предложения судебно следственных органов, обстоятельства дела, симптомы отравления, характер объектов и т. п.

Из объектов судебнохимического исследования (например, содержимое желудка) дульцин может быть изолирован подкисленным спиртом или подкисленной водой. Выделенный дульцин может быть для очистки перекристаллизован из горячей воды.

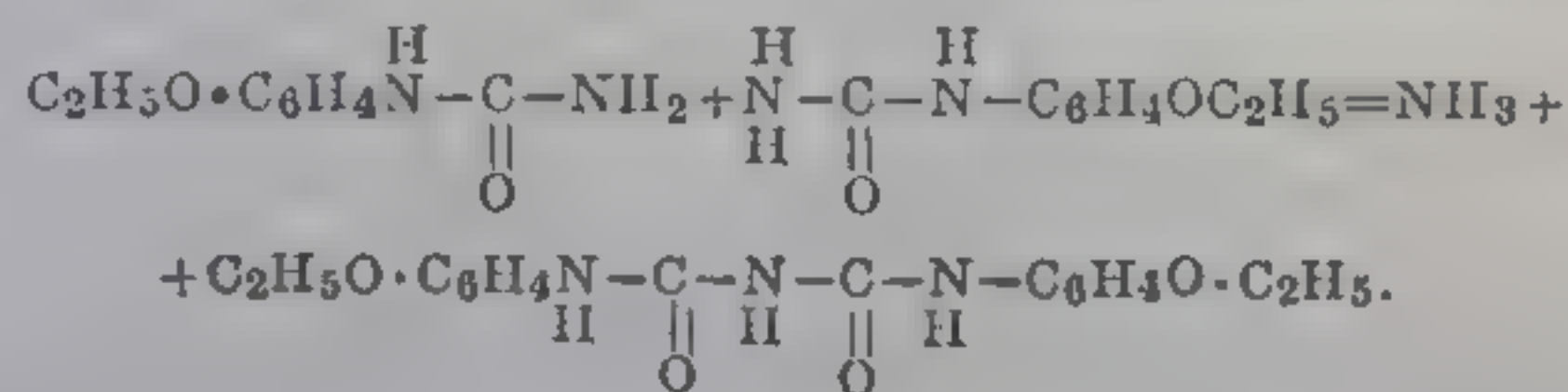
Качественное обнаружение дульцина. Сводится главным образом к доказательству наличия продуктов гидролиза дульцина.

1. При нагревании с 20% азотной кислотой можно наблюдать появление желтого окрашивания, а под микроскопом—желтых кристаллов нитрофенетидина:



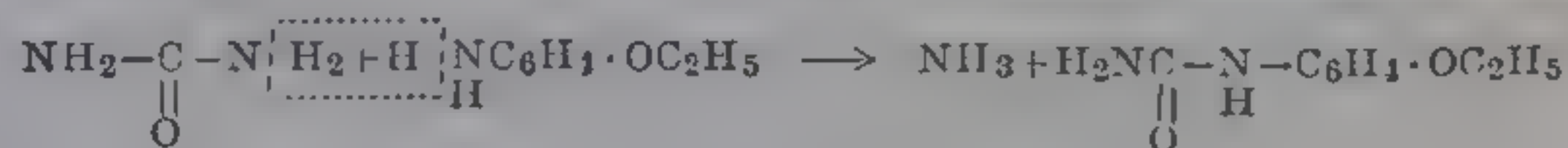
2. Часть испытуемого остатка нагревают с соляной кислотой удельного веса 1,12. При охлаждении к раствору добавляют по каплям 1% раствор нитрита натрия. Реакцию проводят при охлаждении испытуемого раствора и встряхивании. Полноту диазотирования устанавливают реакцией с йодкрахмальной бумажкой. Через 5—10 минут после окончания диазотирования на жидкость осторожно накладывают щелочной раствор бета-нафтола—появляется оранжево-красное окрашивание¹.

3. Часть сухого остатка нагревают в небольшой пробирке—происходит выделение NH_3 , который узнается по запаху и посинению влажной красной лакмусовой бумажки. Реакция обусловлена наличием в дульцине остатка мочевины:



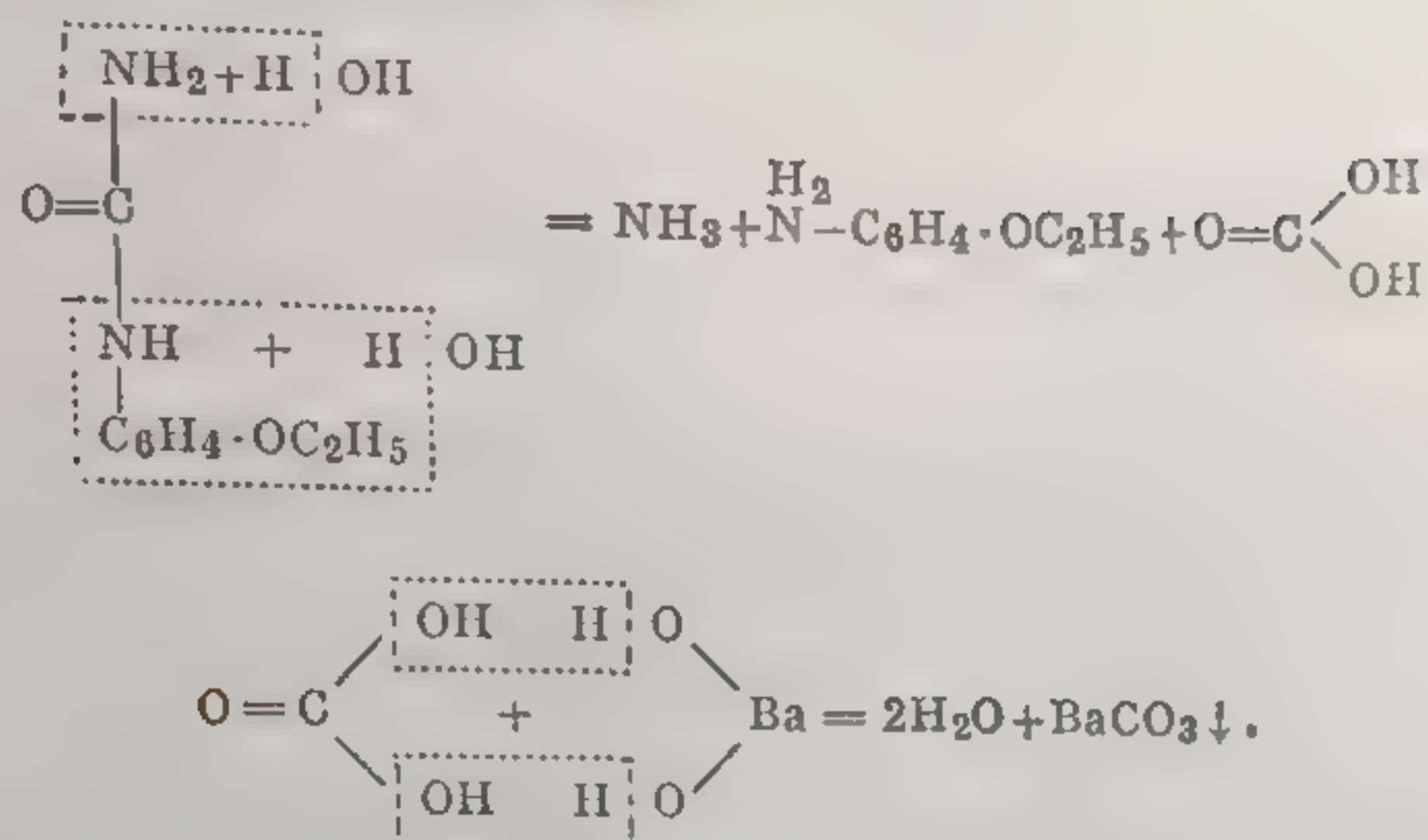
4. Часть остатка продолжительное время кипятят с раствором гидрата окиси бария—образуется белый осадок карбоната бария. Реакция обусловлена наличием

¹ Реакции 1 и 2 применимы также к исследованию дульцина на наличие в нем примеси фенетидина (как одного из исходных веществ при производстве дульцина



или получающегося при гидролизе его). Чтобы установить наличие примеси фенетидина в дульцине, естественно, нет необходимости производить гидролиз дульцина кипячением с HCl . Первая реакция производится прямо с препаратом. Для второй реакции соляная кислота в первой стадии заменяется уксусной кислотой.

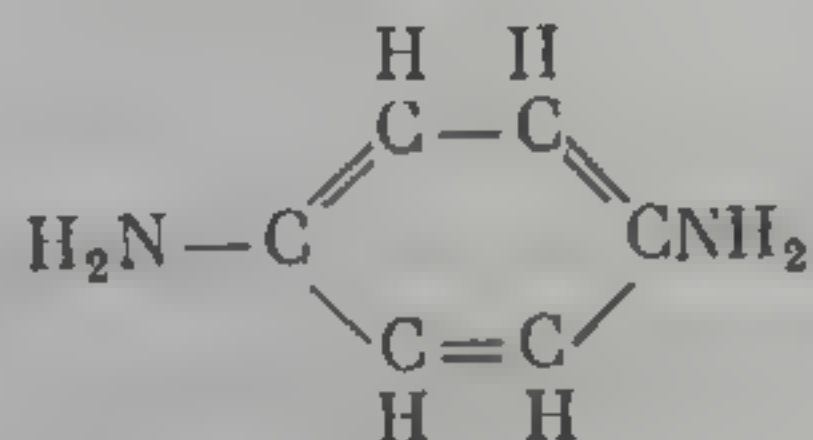
в молекуле дульцина остатка мочевины.



5. Часть остатка продолжительное время кипятят с нитратом серебра—остаток окрашивается в фиолетовый цвет. При обработке полученного остатка нагретым этиловым спиртом последний принимает вишне-красное окрашивание¹.

Количественное определение дульцина. Количественное определение малых количеств дульцина, если это окажется необходимым, возможно колориметрическим методом на основе получения азокрасителя. При больших количествах представление о нем можно получить путем взвешивания остатка, полученного по удалении органического растворителя после извлечения вещества из определенного количества исследуемого материала.

3. Пара-фенилендиамин



Судебнохимическое значение пара-фенилендиамина обусловлено применением хлористоводородной или сернокислой соли этого вещества для окраски волос. В результате такого применения имели место случаи отравления, выражающиеся в серьезных нервных расстройствах, головных кружениях, бессоннице, иногда тяжелых эпилептоидных судорогах и заканчивающиеся даже смертью².

Под названием «урсол» пара-фенилендиамин широко применяется для окраски мехов, в парикмахерских используется для окраски волос, является промежуточным продуктом в производстве органических красителей. Представляет собой бесцветные листочки, быстро темнеющие на воздухе. Пара-фенилендиамин хорошо растворяется в спирте и эфире. Растворимость его в воде составляет около 1%. Солянокислая и сернокислая соли хорошо растворимы в воде.

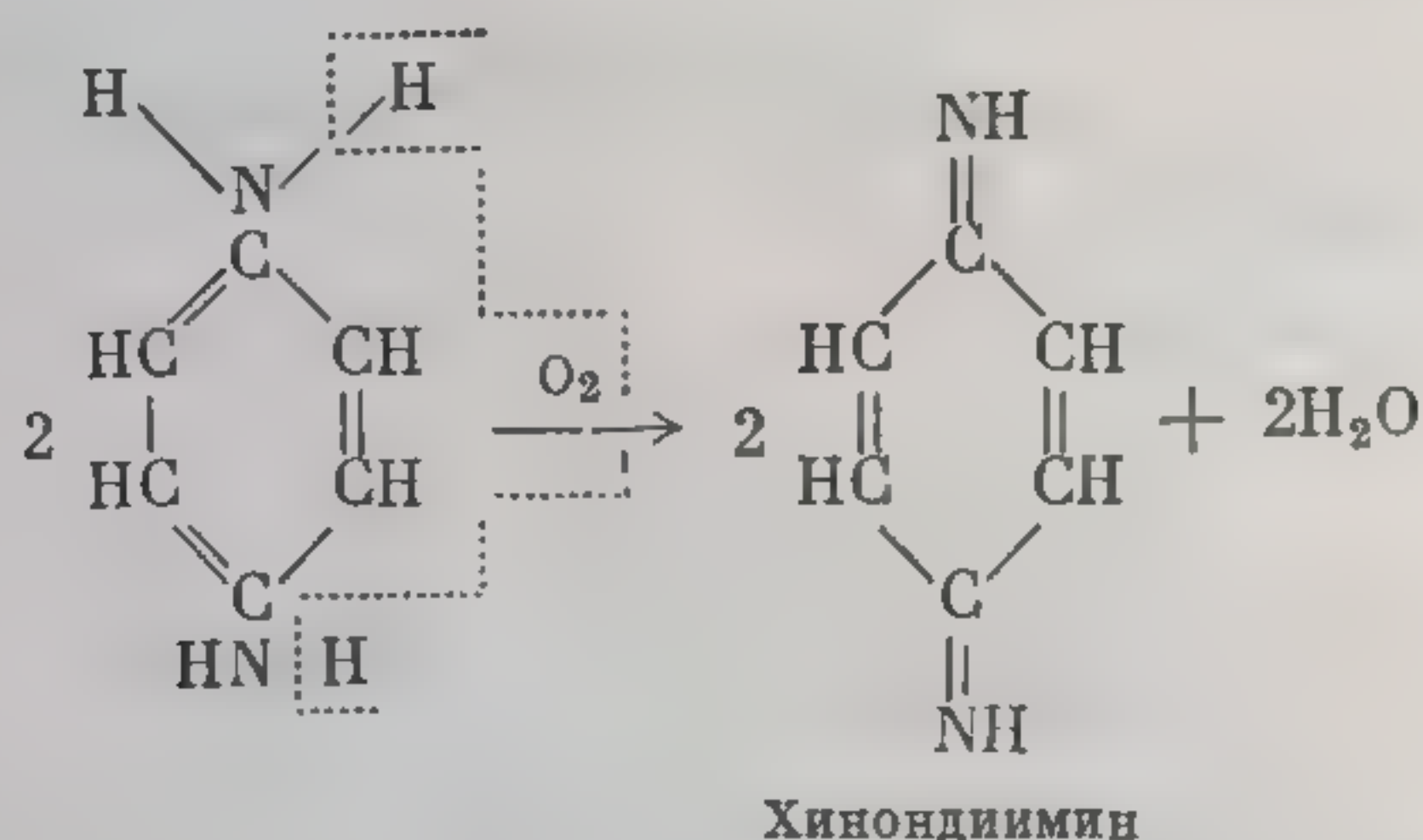
Судебнохимическое исследование на наличие пара-фенилендиамина производится только по специальным запросам судебноследственных органов или при тех или иных наводящих указаниях.

Для доказательства пара-фенилендиамина в красках для волос, представляющих собой жидкости, их слабо подщелачивают

¹ Для обнаружения дульцина в присутствии сахараина используют свойство хлороформа извлекать дульцин из нейтрализованного аммиаком (по метиловому красному) раствора и не извлекать сахараина. Для последующего извлечения сахараина подкисляют водный раствор серной кислотой и сахараин повторно извлекают хлороформом из кислого раствора.

² На случай смерти парикмахера в результате отравления пара-фенилендиамин имеет указание в книге Н. В. Лазарева (Химически вредные вещества в промышленности, ч. I, Госхимиздат, 1951, стр. 454—455).

и обрабатывают эфиром. Во избежание окисления, происходящего очень легко, в процессе извлечения к жидкости добавляют немного сульфида аммония.



Эфирные извлечения собирают вместе, фильтруют через небольшой сухой фильтр и эфир испаряют при комнатной температуре. Полученный по удалении эфира остаток очищают возгонкой, для чего его переносят с помощью эфира в небольшой фарфоровый тигель и эфир испаряют. Тигель закрывают часовым стеклом, выпуклой поверхностью вниз, и нагревают на песчаной бане. Часовое стекло сверху охлаждают кусочком мокрой ваты или фильтровальной бумаги. Кристаллический возгон плавится при температуре около 140° (температура плавления чистого пара-фенилендиамина 147°) и довольно быстро бурет на воздухе. Полученный возгон растворяют в воде, слабо подкисляют соляной кислотой и подвергают качественному исследованию.

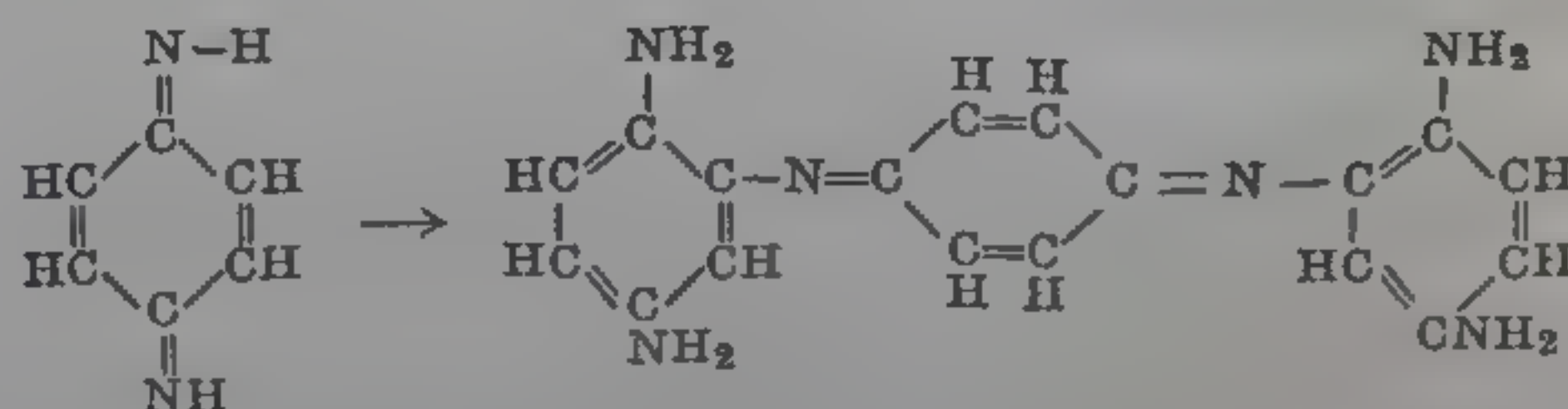
В случае, если объектом исследования являются окрашенные волосы, для изолирования пара-фенилендиамина их обрабатывают при нагревании разбавленной соляной кислотой (1 : 4). В процессе извлечения наблюдается сначала побурение раствора, а затем окрашивание в вишнево-красный цвет¹.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е п а р а - ф е н и л е н д и а м и н а. 1. Часть охлажденного солянокислого раствора смешивают с несколькими каплями 5% раствора нитрита натрия—жидкость принимает желтое или желто-бурое окрашивание. При подщелачивании едким натром окраска темнеет, становится буро-красной вследствие образования смеси продуктов окисления пара-фенилендиамина.

2. К части раствора добавляют избыток хлорной извести. При наличии пара-фенилендиамина выпадает белый хлопьевидный осадок хинондихлорамина.

3. Часть раствора смешивают с несколькими каплями сероводородной воды и 3—5 каплями раствора хлорида окисного железа. При нагревании раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

¹ Хинондиимин легко полимеризуется в коричневатое-черное красящее вещество—основание Бандровского:



На этом основано применение пара-фенилендиамина в крашении мехов.

4. К части раствора добавляют водный раствор анилина и 1—2 капли раствора хлорида окисного железа—получается синее окрашивание от индамина¹.

5. К части раствора по стенкам пробирки осторожно добавляют раствор ванилина в концентрированной соляной кислоте—получается красное окрашивание. Реакция служит для отличия пара-диаминнов от других диаминнов.

Последняя реакция в промышленно-санитарной химии положена в основу количественного колориметрического определения пара-фенилендиамина в воздухе производственных предприятий. Реакция, конечно, не специфична и с ее помощью определяют все производные пара-аминофенола.

Кроме пара-фенилендиамина, в народном хозяйстве применяются диметил-пара-фенилендиамин $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и диэтил-пара-фенилендиамин $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Первый имеет применение при окраске мехов, второй—в кинематографической промышленности в качестве составной части проявителя для цветной пленки. Оба вещества обладают еще более резким раздражающим действием на кожу животных и человека, могут вызывать экземы и явиться объектами судебнохимического исследования².

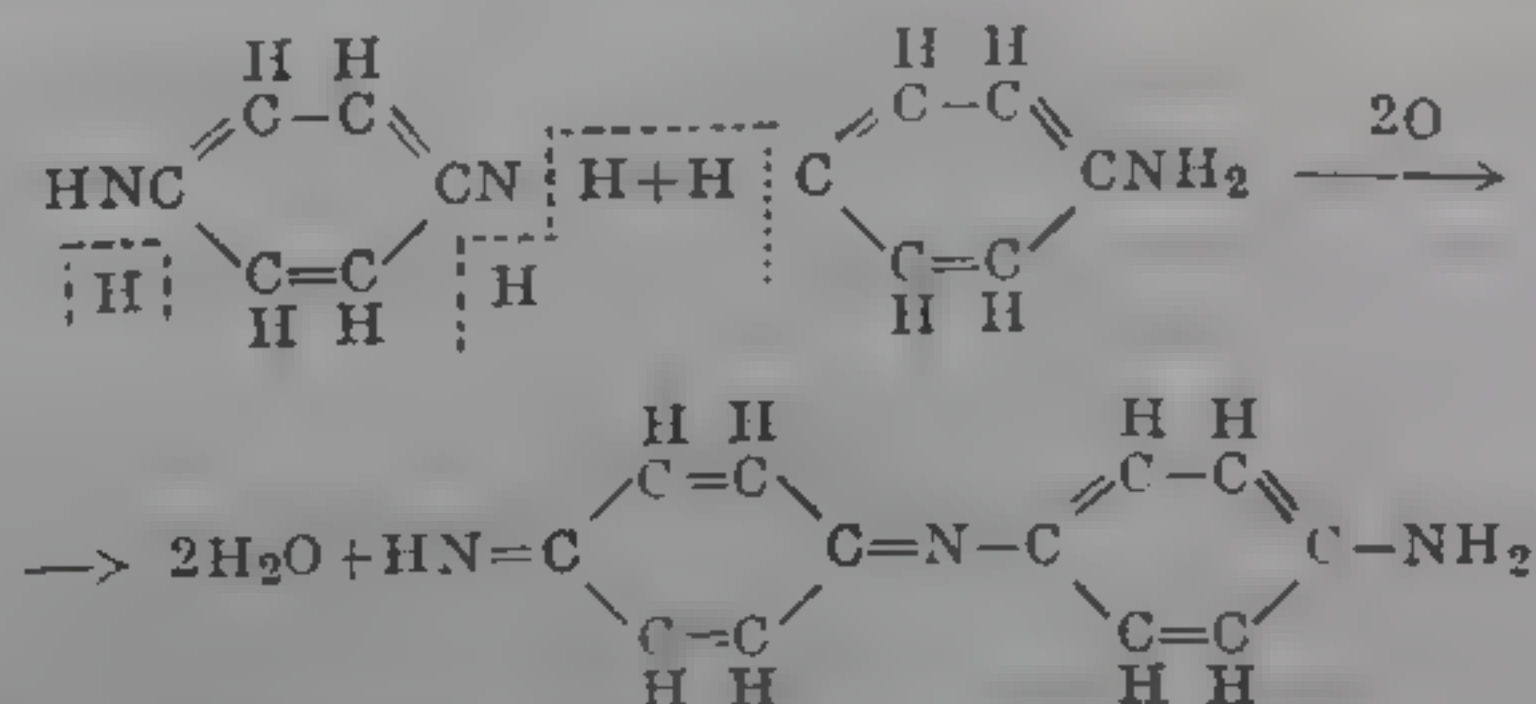
Глава 3

ОБНАРУЖЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВ, ЭКСТРАГИРУЕМЫХ ХЛОРОФОРМОМ ИЗ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА

§ 1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ИЗОЛИРОВАНИЯ, ОБНАРУЖЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛКАЛОИДОВ

Из веществ, извлекаемых хлороформом из щелочных растворов, главное место при судебнохимическом исследовании принадлежит алкалоидам. Под алкалоидами понимают большую группу азотистых органических оснований, имеющих в большинстве случаев сложный состав, встречающихся в готовом виде в растительных (реже в животных) организмах и часто обладающих сильным фармакологическим действием. Благодаря этому действию алкалоидов главным образом на те или иные отделы центральной нервной системы они приобретают с каждым годом все большее значение в качестве ценных лекарственных препаратов. Некоторые алка-

¹ Индамины образуются при окислении смеси пара-ди- и моноаминов:



Большинство индаминов является красителями синего цвета.

² Л. В. Соловьева. Гигиена и санитария, 1953, № 9, стр. 28—31.

лоиды применяют как инсектофунгициды, а также исходные вещества для синтеза ряда фармацевтических препаратов. Научное значение алкалоидов заключается в выяснении их роли в жизни и развитии растений, в выявлении новых направлений в синтезе фармацевтических препаратов.

Широту практического применения и значение алкалоидов трудно переоценить. Как лекарственные препараты алкалоиды проявляют физиологический эффект часто уже в чрезвычайно малых количествах, благодаря чему многие из них при определенных условиях являются веществами ядовитыми или сильнодействующими, а следовательно, представляют большой токсикологический и судебнохимический интерес. Как главные действующие вещества многих видов и семейств растений алкалоиды сравнительно легко доступны. При съедании частей растений, их содержащих, например, детьми или домашними животными, алкалоиды нередко являются причиной отравлений, часто заканчивающихся смертельным исходом.

Отравления многими алкалоидами сопровождаются характерными для них симптомами, как, например, тетаническими судорогами при отравлении стрихнином, расширением зрачков глаз при отравлениях алкалоидами группы атропина, однако патологоанатомические изменения в органах человека или животного при этих отравлениях, как правило, не являются характерными. Поэтому по одним только результатам судебномедицинского исследования трупа человека (или животного), погибшего от отравления алкалоидами или частями ядовитых растений, содержащих алкалоиды, чрезвычайно редко удастся прийти к заключению об отравлении тем или иным из них. Судебнохимическое исследование в этих случаях приобретает особо важное значение.

Если причиной отравления явились части растения, то на помощь судебнохимической экспертизе иногда приходит судебнофармакогностическое исследование. Ценные данные могут быть получены, например, при судебнофармакогностическом нахождении волосков семян чилибухи, при исследовании семян белладонны и т. п.

Судебнохимическое исследование биоматериала на наличие алкалоидов относится к числу сложных и трудоемких исследований, связанных с производством ряда ответственных операций, главными из которых являются:

- 1) очистка остатка хлороформного извлечения из щелочного раствора;
- 2) исследование так называемыми «общими алкалоидными реактивами» преимущественно с целью исключения наличия алкалоидов;
- 3) исследование другими химическими реакциями для установления наличия тех или иных алкалоидов;
- 4) подтверждение результатов судебнохимического исследования постановкой фармакологических опытов, что необходимо для окончательного доказательства некоторых алкалоидов;
- 5) количественное определение алкалоидов в тех случаях, где это возможно.

Прежде чем перейти к описанию отдельных операций и оценке их значения, остановимся очень кратко на физических и химических свойствах группы веществ, объединяемых термином «алкалоиды», и некоторых особенностях их изолирования.

Подавляющее большинство алкалоидов в виде оснований при обыкновенной температуре представляют собой твердые, чаще кристаллические, реже аморфные вещества. Некоторые из алкалоидов, не содержащие в своем составе кислорода, как конинин, ареколин, никотин, анабазин, являются жидкостями.

Большинство оснований алкалоидов трудно растворимы или нерастворимы в воде и более или менее легко растворимы в органических раство-

рителях: винном спирте, эфире, хлороформе, амиловом спирте и др. Однако жидкие алкалоиды, в отличие от большинства соединений этого класса, хорошо растворяются в воде даже и в виде оснований. С этим фактом нельзя не считаться судебному химику, особенно когда перед ним поставлено специальное задание произвести исследование на наличие определенной группы алкалоидов или определенного алкалоида.

Водные растворы оснований алкалоидов за весьма редким исключением обладают щелочной реакцией на лакмус и другие индикаторы, интервал изменения окраски которых лежит при $pH=7$. Некоторые алкалоиды, как атропин и кофеин, показывают щелочную реакцию на фенолфталеин.

Более или менее сильный основной характер алкалоидов характеризуется константой диссоциации $K = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$ (табл. 4), которая имеет тем большую величину, чем сильнее основные свойства алкалоидов.

Таблица 4

Константы диссоциации наиболее важных в токсикологическом отношении алкалоидов при температуре 20° (по Кольтофу)

№ п/п	Название алкалоида	Константа диссоциации K	№ п/п	Название алкалоида	Константа диссоциации K
1	Аконитин	$10^{-5,88}$	15	Нарцеин	$10^{-10,7}$
2	Апоморфин	10^{-7}	16	Никотин K_1	$10^{-6,16}$
3	Атропин	$10^{-4,35}$		K_2	$10^{-10,86}$
4	Бруцин K_1	$10^{-6,04}$	17	Папаверин	$10^{-8,1}$
	K_2	$10^{-11,7}$	18	Пилокарпин K_1	$10^{-7,15}$
5	Гармалин K_1	$10^{-4,2}$		K_2	$10^{-12,6}$
	K_2	10^{-12}	19	Стрихнин K_1	10^{-6}
6	Гармин K_1	$10^{-6,1}$		K_2	$10^{-11,7}$
	K_2	10^{-12}	20	Тебаин	$10^{-6,05}$
7	Гидрастин	$10^{-7,8}$	21	Хинин K_1	10^{-6}
8	Кодеин	$10^{-6,05}$		K_2	$10^{-9,89}$
9	Кокаин	$10^{-5,6}$		Эзерин (физостиг- мин) K_1	$10^{-8,12}$
10	Колхицин	$10^{-12,35}$	22	K_2	$10^{-12,24}$
11	Кониин	10^{-3}	23	Экгонин	$10^{-11,1}$
12	Кофеин	$10^{-11,39}$	24	Эметин K_1	$10^{-5,8}$
13	Морфин	$10^{-8,13}$		K_2	$10^{-8,6}$
14	Наркотин	$10^{-7,83}$			

Константа диссоциации алкалоидов колеблется в очень широких пределах — от 10^{-3} до 10^{-13} . При наличии в молекуле алкалоида 2 атомов азота основного (аминного) характера вторая константа диссоциации обычно много меньше первой.

Взаимодействуя с кислотами, алкалоиды дают соли по типу солей аммиака или аминов. Соли алкалоидов, особенно кислые, с минеральными кислотами (серная, соляная, фосфорная) или органическими (виннокислотная, щавелевая, лимонная) за редкими исключениями легко растворяются в воде, а иногда и в спиртах (этиловом и метиловом), но в большинстве случаев нерастворимы в эфире, углеводородах, некоторых галогенопроизводных углеводородов.

В виде исключения хлористоводородные соли кокаина, нарцеина, наркотина, папаверина, тебаина, до некоторой степени кодеина, растворяются в хлороформе, поэтому в процессе изолирования их путем извлечения хлороформом из кислого раствора могут оказаться частично извлеченными из кислого раствора (вместо щелочного), что нельзя забывать при

производстве судебнохимического анализа. То же относится к бромистоводородным солям скополамина и хинина. В противоположность этому основания некоторых из алкалоидов не растворяются в общеупотребительных растворителях, например, морфин в эфире—факт, отмеченный еще 100 лет назад (Ю. Отто и Р. Отто).

Растворимость некоторых солей алкалоидов в спиртах также должна учитываться судебным химиком, так как продажный хлороформ может содержать следы спирта. Прочных солей, особенно в водных растворах, могут не образовывать алкалоиды с малой величиной константы диссоциации (у кофеина $K=10^{-11,39}$). Некоторые из таких алкалоидов соли образуют, но последние быстро гидролизуются. При извлечении органическим растворителем из кислого раствора эти алкалоиды-основания (после гидролиза солей) переходят из водного раствора, особенно при недостаточном подкислении, в органический растворитель. Таким образом ведут себя, например, кофеин и теобромин, всегда обнаруживаемые при судебнохимическом анализе в кислой хлороформной или эфирной вытяжке, наркотин, папаверин, колхицин, вератрин, отчасти стрихнин и бруцин.

Так как вторая константа диссоциации много меньше первой, то при присоединении второго эквивалента кислоты образуются, как правило, непрочные, легко гидролизующиеся соли. Поэтому такие алкалоиды, как стрихнин, дают соли с одной молекулой кислоты

Щелочи NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , NH_4OH и даже Na_2CO_3 разлагают соли алкалоидов как производные слабых оснований с выделением свободных оснований, которые извлекаются затем органическим растворителем.

Алкалоиды, содержащие в своем составе фенольный гидроксил (морфин, сальсолин), дают со щелочами феноляты, растворимые в воде и не извлекаемые органическими растворителями, что используется в аналитической практике, например для разделения морфина, содержащего свободный фенольный гидроксил, и кодеина друг от друга.

Алкалоиды, являющиеся по своей природе сложными эфирами (атропин, кокаин, ареколин и др.), от действия щелочей могут омыляться, а потому в процессе изолирования требуют чрезвычайно внимательного к себе отношения и создания определенных «мягких» условий.

Все эти свойства алкалоидов имеют очень большое значение для аналитической и особенно судебнохимической практики.

Для полноты разделения алкалоидов весьма большое значение имеет следующее:

1. Реакция среды, так как алкалоиды в зависимости от величины константы диссоциации переходят из солей в свободные основания при различных значениях pH раствора. Слабоосновные алкалоиды, например кофеин ($K=10^{-11,39}$), соли которых полностью гидролизуются в водных растворах, извлекаются даже из кислой среды. Более сильные основания, например папаверин ($K=10^{-8,1}$) или наркотин ($K=10^{-7,83}$), переходят в основания и извлекаются из очень слабой щелочной среды при добавлении ацетата натрия. Алкалоиды со сравнительно большой величиной константы диссоциации, например кодеин ($K=10^{-6,05}$), требуют для своего извлечения более сильного подщелачивания.

2. Выбор растворителя.

3. Характер кислоты для создания среды, из которой происходит извлечение алкалоидов.

Некоторые особенности изолирования алкалоидов не умаляют принципа метода Стас-Отто, основанного на различном отношении алкалоидов-оснований и их солей к воде и органическим растворителям, а дополняют

его на основе достижений химических наук, в частности аналитической химии.

При извлечении алкалоидов из растительного материала применяют два пути их экстракции: экстракцию в виде солей водой или спиртом и экстракцию в виде оснований бензолом, дихлорэтаном, эфиром, хлороформом, четыреххлористым углеродом, петролейным эфиром и керосином. Некоторые алкалоиды, например никотин, экстрагируются перегонкой с водяным паром.

При извлечении алкалоидов из объектов животного происхождения применяется, как указывалось выше, почти исключительно экстракция их в виде солей этиловым спиртом или водой, а потом после отделения основной массы «балластных» веществ (жиры, жирные кислоты, белки, смолы, красящие вещества) органическим растворителем — хлороформом, эфиром, изредка другими растворителями.

Для изолирования отдельных алкалоидов, летучих с водяным паром (ареколин, конин, никотин), рекомендуется иногда применение перегонки с водяным паром с последующим изолированием алкалоидов из дистиллята органическим растворителем.

Для отделения алкалоидов от других веществ, изолируемых из биоматериала тоже подкисленным спиртом или подкисленной водой, служит извлечение оснований алкалоидов органическим растворителем. В качестве растворителя большинством советских судебных химиков в настоящее время принят хлороформ, для создания щелочной среды применяется 10% (реже 25%) раствор аммиака. Извлечение подкисленным спиртом или подкисленной водой, а затем после соответствующей обработки органическим растворителем не дает, однако, гарантии в получении продукта необходимой для дальнейшего исследования чистоты, а поэтому иногда необходимо дополнительно очистить остаток, полученный после извлечения органическим растворителем.

1. Очистка остатка, полученного после извлечения хлороформом из щелочного раствора

В тех случаях, когда остаток, полученный испарением хлороформа из щелочной хлороформной вытяжки, велик по объему, маслянист и окрашен в бурый или буроватый цвет, целесообразно перед проведением исследования подвергнуть его очистке. Однако очистку эту нужно производить только в случаях необходимости и чрезвычайно осторожно, так как каждая лишняя операция извлечения или фильтрования ведет к потере части вещества.

Для очистки полученный по испарении хлороформа остаток обрабатывают 3—5 мл дистиллированной воды, подкисленной 1% раствором виннокаменной кислоты до яснокислой реакции, избегая введения большого избытка кислоты во избежание омыления некоторых алкалоидов (атропин и др.). Основания алкалоидов, содержащиеся обычно в следах, при этой операции перейдут в раствор в виде солей, а белковые и другие балластные вещества останутся нерастворенными. При большом избытке кислоты белковые вещества также могут перейти в раствор в виде кислотных альбуминатов и цель очистки от них остатка не будет достигнута. С помощью оплавленной стеклянной палочки тщательно снимают и растворяют в дистиллированной воде, подкисленной виннокаменной кислотой, по возможности весь остаток, находящийся на часовом стекле. Полученный раствор фильтруют через возможно маленький складчатый фильтр, смоченный водой. Фильтр промывают 2—3 мл дистиллированной воды, присоединяя промывные воды к первоначально полученной жидкости.

Кислый раствор 3—4 раза извлекают малыми порциями (по 2—3 мл) хлороформа сначала из кислого раствора, а затем из раствора, подщелоченного (по фенолфталеину) 10% раствором аммиака. Хлороформные вытяжки из щелочного раствора соединяют вместе, промывают 3—5 мл дистиллированной воды, хлороформный слой отделяют, фильтруют через самый маленький сухой складчатый фильтр, смоченный хлороформом, собирая фильтрат в чашку Петри или на часовое стекло. Хлороформ испаряют при комнатной температуре, а остаток подвергают соответствующему исследованию. Если остаток по удалении хлороформа снова будет обильным и загрязненным, что возможно, например, при исследовании сильно загнившего материала, очистку по описанному выше повторяют снова.

Кислые хлороформные вытяжки сохраняют до конца исследования и в случае надобности проверяют качественными реакциями на такие слабые основания, как, например, стрихнин, которые могут извлекаться из кислых растворов.

В последние годы при получении алкалоидов из растительного сырья начали применять метод адсорбции углями или ионообменными адсорбентами. В качестве последних применяют глины или искусственные смолы. Водные вытяжки или кислые диффузионные соки для этой цели либо механически перемешивают с адсорбентом, либо пропускают через колонку с ионообменными смолами. Десорбцию алкалоидов производят затем обработкой сорбата сначала водным раствором щелочи, а затем органическим растворителем.

В судебной химии метод адсорбции пока не получил применения ни в нашей стране, ни за рубежом, несмотря на его перспективность.

2 Исследование общеалкалоидными (осадительными) реактивами

Остаток, полученный по удалении хлороформа из щелочной хлороформной вытяжки, или такой же остаток, полученный после очистки, испытывают прежде всего по отношению к общеалкалоидным реактивам.

Применение этих реактивов основано на свойстве алкалоидов, как оснований, давать даже в разбавленных растворах простые или комплексные соли с кислотами, солями тяжелых металлов, комплексными йодидами и другими веществами. Многие из этих солей трудно растворимы в воде и потому являются общеалкалоидными реактивами.

В зависимости от свойств алкалоидов различные соли их, как простые, так и комплексные, обладают различной растворимостью в воде, поэтому в аналитической химии применяется то один, так называемый «общеалкалоидный реактив», то другой. Отсюда ясно, почему в литературе описывается такое большое количество осадительных алкалоидных реактивов. В 1932 г. Фультон (Fulton) в своей статье «Осадители алкалоидов» приводит 91 реактив из числа тех, которые способны давать осадки с алкалоидами и тем самым рассматриваются как «общеалкалоидные реактивы». Количество этих реактивов ежегодно увеличивается. В 1940 г. Фультон приводит в дополнение к 91 реактиву еще 93.

Общие реактивы, осаждающие алкалоиды, можно разделить на две большие группы: 1) реактивы, дающие с алкалоидами простые соли, куда относятся дубильная кислота (танин), пикриновая кислота, пикролоновая кислота, а также реже применяемые кислоты — хромовая, марганцевая, роданистоводородная и некоторые другие; 2) реактивы, дающие с алкалоидами комплексные соли, которые в свою очередь подразделяются еще на две подгруппы: а) реактивы, содержащие в своем составе металлоиды — J/KJ; Br/KBr; JCl, фосфорномолибденовая, фосфорновольфрамная, кремневольфрамная и другие кислоты; б) реактивы, содержащие в своем со-

ставе металлы: CdJ_2/KJ ; HgJ_2/KJ ; BiJ_3/KJ ; ZnJ_2/KJ ; HgCl_2 ; HAuCl_4 ; H_2PtCl_6 ; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$; $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ и многие другие реактивы.

В практике судебнохимического анализа применение получили лишь немногие общеалкалоидные осадительные реактивы, описанные в литературе.

1. **Т а н и н.** Применяется свежеприготовленный раствор 1 : 10 или 1 : 100. Танин образует с солями алкалоидов как в нейтральной, так и в слабокислой среде белые или желтоватые осадки, разлагаемые щелочами с образованием оснований алкалоидов. Осадки растворимы в спирте, уксусной кислоте и солях аммония.

2. **П и к р и н о в а я к и с л о т а.** Насыщенный раствор (приблизительно 1%) дает соединения — пикраты, выпадающие в осадок, почти со всеми алкалоидами, кроме аконитина, кофеина, теобромина, конпина и морфина. Многие пикраты алкалоидов имеют кристаллическое строение и определенную температуру плавления.

3. **Р а с т в о р ы й о д а в й о д и д е к а л и я** (реактив Вагнера или Бушарда, смотря по прописи). Растворяют 1 г йода и 2 г йодида калия в 50 мл воды или 1,27 г йода и 2 г йодида калия в 100 мл воды. Реактив дает с водными растворами солей алкалоидов бурые осадки гидройодидов и $\text{Alk}(\text{HJ})\text{J}'_x$.

4. **Ф о с ф о р н о м о л и б д е н о в а я к и с л о т а** $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (реактив Зонпеншейна). Раствор моногидрофосфата натрия Na_2HPO_4 осаждают раствором молибдата аммония в азотной кислоте. Осадок растворяют в возможно малом количестве раствора соды. Раствор выпаривают досуха, остаток прокалывают до полного удаления аммиака, затем растворяют в десятикратном количестве воды и прибавляют азотной кислоты до тех пор, пока образующийся вначале осадок снова не растворится. Фосфорномолибденовая кислота является одним из наиболее чувствительных реактивов на алкалоиды. Она образует с ними аморфные светло-желтые или бурые осадки, из которых едкие и углекислые щелочи выделяют основания алкалоидов.

5. **Ф о с ф о р н о в о л ь ф р а м о в а я к и с л о т а** $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (реактив Шейблера). 10 г вольфрамата натрия и 7 г моногидрофосфата натрия Na_2HPO_4 растворяют в 50 мл воды и подкисляют азотной кислотой. Реактив образует белые аморфные осадки почти со всеми алкалоидами. Осадки разлагаются гидратом окиси бария или гидратом окиси кальция, причем выделяются свободные алкалоиды. Многие алкалоиды очень чувствительны к этому реактиву.

6. **Р а с т в о р й о д и д а в и с м у т а в й о д и д е к а л и я** $\text{BiJ}_3 \cdot \text{KJ}$ или KBiJ_4 (реактив Драгендорфа). 8 г основного нитрата висмута растворяют в 20 г азотной кислоты удельного веса 1,18 и вливают в концентрированный раствор из 27,2 г йодида калия в 30 мл воды. Через несколько дней отфильтровывают от выделившейся селитры и фильтрат разбавляют водой до 100 мл. Раствор йодида висмута в йодиде калия дает с растворами серноокислых и соляноокислых солей алкалоидов аморфные, а для некоторых из них (никотин, анабазин, кокаин, ареколин) — кристаллические осадки оранжево- или кирпично-красного цвета.

7. **Р а с т в о р й о д и д а к а д м и я в й о д и д е к а л и я** $\text{CdJ}_2 \cdot \text{KJ}$ или K_2CdJ_4 (реактив Марме). 5 г йодида кадмия растворяют в горячем растворе 10 г йодида калия в 30 мл воды и затем смешивают с равным объемом насыщенного раствора йодида калия. Реактив дает с алкалоидами белые или желтоватые осадки, часто растворимые в избытке реактива; некоторые алкалоиды (атропин) осаждаются лишь из сравнительно концентрированных растворов; кофеин вовсе не осаждается.

8. **Р а с т в о р й о д и д а р т у т и в й о д и д е к а л и я** $\text{HgJ}_2 \cdot \text{KJ}$ или K_2HgJ_4 (реактив Майера). 1,35 г сулемы HgCl_2 обрабатывают концентрированным раствором из 5 г йодида калия и разбавляют водой до 100 мл. В слабокислых или нейтральных растворах алкалоидов реактив образует белые или желтоватые осадки общей формулы $\text{Alk} \cdot \text{HJ}(\text{HgJ}_2)_n$. Не образуют осадков с этим реактивом колхицин и кофеин.

9. **П л а т и н о х л о р и с т о в о д о р о д н а я к и с л о т а** H_2PtCl_6 . Раствор 1 : 20. Со многими алкалоидами дает аморфные, с некоторыми из них — характерные кристаллические осадки (героин).

Чувствительность осадительных реактивов различна по отношению к различным алкалоидам. На первом месте по чувствительности стоит фосфорновольфрамовая кислота, затем идут фосфорномолибденовая кислота, раствор йодида висмута в йодиде калия, йода в йодиде калия и др. Наименее чувствительными реактивами являются танин и пикриновая кислота (табл. 5).

¹ Alk. — сокращенно алкалоид.

Сравнительная чувствительность некоторых общеалкалоидных реактивов по отношению к токсикологически важным алкалоидам

Название алкалоида	Реактив						
	раствор J_2/KJ	раствор BiJ_3/KJ	раствор HgJ_2/KJ	фосфорномолибде- новая кислота $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot$ $\cdot 2H_2O$	фосфорновольфра- мовая кислота $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot$ $\cdot 2H_2O$	кремневольфрамо- вая кислота $12WO_3 \cdot SiO_2$	пикриновая кислота $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$
Аконитин	1 : 22 000	1 : 11 000	1 : 128 000		1 : 400 000	1 : 45 000	Не дает осадка
Апоморфин	1 : 10 000	1 : 20 000	1 : 100				
Ареколин	1 : 1 000	1 : 300 000	1 : 100	1 : 5 000	Не дает осадка	1 : 5 000	1 : 100
Атропин	1 : 8 000	1 : 4 000	1 : 1 400—1 500	1 : 4 000	1 : 1 000	1 : 40 000	1 : 200
Бруцин	1 : 65 000		1 : 50 000	1 : 1 000 000	1 : 500 000	1 : 160 000	
Кодеин	1 : 100 000	1 : 60 000		1 : 50 000	1 : 12 000	1 : 35 000	1 : 600
Кокаин	1 : 100 000	1 : 16 000		1 : 50 000	1 : 1 000 000	1 : 200 000	1 : 1 500
Кониин	1 : 10 000	1 : 10 000	1 : 1 000	1 : 5 000	1 : 1 000	1 : 1 000	Не дает осадка
Морфин	1 : 100 000	1 : 16 000	1 : 2 500	1 : 33 000	1 : 33 000	1 : 12 000	То же
Наркотин	1 : 50 000	1 : 40 000	1 : 50 000	1 : 400 000	1 : 1 000 000	1 : 125 000	1 : 4 000
Никотин	1 : 1 000	1 : 40 000	1 : 15 000	1 : 40 000	1 : 500 000	1 : 500 000	1 : 1 000
Папаверин	1 : 10 000				1 : 200 000		
Пилокарпин	1 : 25 000		1 : 60 000		1 : 200 000		1 : 700
Стрихнин		1 : 400 000	1 : 100 000		1 : 600 000	1 : 300 000	1 : 9 000
Хинин	1 : 200 000		1 : 100 000		1 : 50 000	1 : 100 000	
Эзерин (физостиг- мин)	1 : 25 000	1 : 25 000			1 : 25 000		

Ввиду различной чувствительности общеалкалоидных осадительных реактивов к тем или иным алкалоидам, естественно, при чрезвычайно ответственном судебнохимическом анализе нельзя удовлетвориться применением, например, лишь одного реактива. Может оказаться, что этот реактив будет нечувствителен к неизвестному для судебного химика алкалоиду, находящемуся к тому же в объекте исследования в виде ничтожных следов. В то же время применение значительного количества реактивов из числа известных нерационально, так как несомненно приведет к бесцельному расходованию чрезвычайно ценного для анализа материала и не даст химику сколько-нибудь обнадеживающих результатов.

Все общеалкалоидные реактивы не являются специфичными для алкалоидов. Кроме алкалоидов, муть или трудно растворимые осадки с ними способны образовывать белки, продукты их распада, другие вещества, содержащие гетероатом азота (например, из числа лекарственных препаратов). В силу этого реакции с общеалкалоидными реактивами рассматриваются как своего рода предварительные исследования, способные лишь ориентировать химика определенным образом.

Для достижения максимальной уверенности в направлении дальнейшего анализа по правильному пути в судебнохимических лабораториях применяют обычно не один, а три, реже четыре осадительных общеалкалоидных реактива из числа наиболее чувствительных, характерных и доступных.

В судебнохимических лабораториях СССР наиболее часто применяются следующие реактивы: раствор йода в йодиде калия, йодида висмута в йодиде калия или йодида ртути в йодиде калия, фосфорномолибденовая (или фосфорновольфрамовая) кислоты.

Техника проведения реакций. Для исследования остаток по испарении хлороформа (извлечение из щелочного раствора) растворяют в 10—15 каплях хлороформа и по одной капле полученного раствора помещают на 3 часовых или предметных стекла. По испарении хлороформа на остатки наносят по 1—2 капли 0,01 н. раствора соляной кислоты и каплям дают испариться при комнатной температуре. Остатки по испарении HCl растворяют в дистиллированной воде, беря по 1 капле на каждое стекло. К полученным растворам при помощи стеклянной палочки или капилляра подводят по 1 капле реактивов и наблюдают в месте соприкосновения 2 капель образование либо осадка, либо мути. Наблюдение удобно производить, подложив под стекло черную бумагу.

Правильная оценка результатов реакций осаждения алкалоидов общеалкалоидными реактивами имеет очень большое значение: если учесть, что реакции эти неспецифичны и чувствительность их колеблется в самых широких пределах, станет ясным, что получение мути или осадка при использовании 2—3 общеалкалоидных реактивов будет показывать наличие в исследуемом материале какого-то азотсодержащего вещества основного характера и необязательно алкалоида. Решить же, что это за вещество, судебный химик должен только после применения других реакций, других способов исследования. Получение им положительных реакций с общеалкалоидными реактивами поэтому не служит поводом для заключения о наличии в объекте исследования алкалоидов. Наоборот, отрицательный результат реакций с общеалкалоидными реактивами — отсутствие мути или осадка — дает право судебному химику делать вывод о том, что при проведенном определенным способом исследовании им не найдено алкалоидов и вообще не найдено каких-либо других веществ, которые могли бы дать осадки или муть с осадительными реактивами. Принято говорить: реакции с общеалкалоидными реактивами

имеют в судебной химии только отрицательное значение. Это значит, что только при отрицательных результатах этих реакций можно сделать вывод о ненахождении алкалоидов. Получение же положительных результатов может расцениваться только как необходимость дальнейшего терпеливого и настойчивого исследования на наличие алкалоидов другими, более надежными реакциями.

3. Реакции окрашивания

В основе реакций окрашивания лежат в большинстве случаев следующие процессы: 1) химическое отнятие воды, например, с помощью концентрированной серной кислоты; 2) окисление алкалоидов, например, двухромовокислым калием в присутствии серной кислоты; 3) одновременное окисление и отнятие воды; 4) конденсация с альдегидами в присутствии веществ, поглощающих воду, например серной кислоты.

Для получения окрашенных продуктов с алкалоидами как в судебной химии, так и в других областях применения аналитической химии наиболее часто встречаются следующие реактивы:

1. Чистая концентрированная серная кислота.

2. Концентрированная азотная кислота.

3. Концентрированная серная кислота, содержащая азотную — реактив Эрдмана. Для получения реактива к 20 мл концентрированной серной кислоты прибавляют 10 капель раствора 30% азотной кислоты в 100 мл воды.

4. Концентрированная серная кислота, содержащая молибденовую кислоту (реактив Фреде). Реактив представляет собой свежеприготовленный насыщенный раствор растертого в порошок молибдата натрия или аммония в концентрированной серной кислоте. При хранении раствор приобретает синюю окраску вследствие восстановления молибденовой кислоты, что делает его уже непригодным для целей обнаружения алкалоидов, поэтому нужно считать появление синей и зеленой окраски при действии этого реактива не характерной для алкалоидов.

5. Концентрированная серная кислота, содержащая ванадиевую кислоту (реактив Манделина) — свежеприготовленный раствор 0,01 г ванадата аммония в 2 мл концентрированной серной кислоты.

6. Концентрированная серная кислота, содержащая формальдегид (реактив Марки). Реактив готовят следующим образом: к 1 мл концентрированной серной кислоты прибавляют каплю формалина и охлаждают. Реактив применяется свежеприготовленным.

В табл. 6 указаны результаты реакций окрашивания некоторых из важнейших в судебнохимическом отношении алкалоидов.

Методика проведения реакций. Часть хлороформного извлечения из щелочного раствора распределяют на 6 небольших фарфоровых чашек, которые могут быть заменены фарфоровыми крышками от тиглей или специальными фарфоровыми пластинками, и хлороформу дают испариться при комнатной температуре. На полученные остатки наносят капли перечисленных выше реактивов. Окрашивание наблюдается тотчас или по истечении некоторого времени. В случаях получения окрашиваний, похожих на окрашивания с тем или иным алкалоидом, параллельно проводят опыты с заведомо взятым чистым алкалоидом, поэтому желательно иметь в каждом судебнохимическом отделении коллекцию

Таблица 6

Реакции окрашивания важнейших в судебнохимическом отношении алкалоидов с некоторыми реактивами

№ п/п	Название алкалоида	Результат взаимодействия с реактивом					
		Концентриро- ванная серная кислота	Концентриро- ванная азотная кислота	Концентриро- ванная серная кислота, содержащая азотную кислоту (реактив Эрдмана)	Концентриро- ванная серная кислота, содержащая молибденовую кислоту (реактив Фреде)	Концентриро- ванная серная кислота, содержащая ванадиевую кислоту (реактив Манделина)	Концентриро- ванная серная кислота, содержащая формальдегид (реактив Марки)
1	Аконитин	—	—	—	—	—	—
2	Анабазин	—	—	—	—	—	—
3	Апоморфин	—	Фиолетовое → → красно-бурое	Красное	Грязно-зеле- ное → синее	Сине-зеленое	Фиолетовое → → черно-зеле- ное
4	Ареколин	—	—	—	—	—	—
5	Атропин	—	—	—	—	—	—
6	Берберин	Оливково-зе- леное	—	—	—	—	—
7	Бруцил	—	Кроваво-крас- ное → оранже- во-желтое	Красное → жел- тое	Красное → жел- тое	Красное → жел- тое	—
8	Вератрин	Желтое → → оранжевое → → красное → → карминово- красное	Желтое → → оранжевое → → карминово- красное	Желтое → оран- жевое → карми- ново-красное	Вишнево-крас- ное	Вишнево-крас- ное	Вишнево-крас- ное
9	Героин	—	—	—	Фиолетовое → → синее → гряз- но-зеленое → → розовое	Фиолетовое	Красное → фи- олетовое
10	Гиосциамин	—	—	—	—	—	—
11	Диопин	—	—	—	Зеленое → синее	Зеленое	Синее → сине- фиолетовое

Продолжение табл. 6

№ п/п	Название алкалоида	Результат взаимодействия с реактивом	Концентриро- ванная серная кислота	Концентриро- ванная азотная кислота	Концентриро- ванная серная кислота, содержащая азотную кислоту (реактив Эрдмана)	Концентриро- ванная серная кислота, содержащая молибденовую кислоту (реактив Фреде)	Концентриро- ванная серная кислота, содержащая ванадиевую кислоту (реактив Манделина)	Концентриро- ванная серная кислота, содержащая формальдегид (реактив Марки)
12	Кодеин	—	—	—	—	Зеленое → си- неватое	Зеленое → си- нее	Зеленое с си- неватым от- тенком
13	Кокаин	—	—	—	—	—	—	—
14	Колхицин	—	—	Фиолетовое → → желтое	—	—	—	—
15	Кониин	—	—	—	—	—	—	—
16	Кофеин	—	—	—	—	—	—	—
17	Морфин	—	—	Кроваво-крас- ное → оранже- во-желтое	Красное → → желтое	Фиолетовое	Фиолетовое	Фиолетовое
18	Наркотин	Желто-зеле- ное → вишнево- красное (через несколько дней)	—	—	Красное → фио- летово-красное	Сине-зеленое → → вишнево- красное при нагревании	Красное → бу- рое → фиолето- вое	Фиолетовое → → зеленое → → желтое
19	Нарцеин	—	—	—	—	—	Красное → фио- летовое	—
20	Никотин	—	—	—	—	—	—	—
21	Папаверин	—	—	—	Красное	Зеленое	Сине-фиолето- вое	Фиолетовое
22	Пилокарпин	—	—	—	—	—	—	—
23	Скополамин	—	—	—	—	—	—	—
24	Стрихнин	—	—	—	—	—	Фиолетовое → → сине-фиоле- товое → крас- ное	—

Продолжение табл. 6

№ п/п	Название алкалоида	Результат взаимодействия с реактивом	Концентриро- ванная серная кислота	Концентриро- ванная азотная кислота	Концентриро- ванная серная кислота, содержащая азотную кислоту (реактив Эрдмана)	Концентриро- ванная серная кислота, содержащая молибденовую кислоту (реактив Фреде)	Концентриро- ванная серная кислота, содержащая ванадиевую кислоту, (реактив Манделина)	Концентриро- ванная серная кислота, содержащая формальдегид (реактив Марки)
25	Тебаин	Кроваво-крас- ное → желтое	—	—	Кроваво-крас- ное → желтое	Кроваво-крас- ное → желтое	—	—
26	Теобромин	—	—	—	—	—	—	—
27	Хинин	Голубая флуо- ресценция	—	—	—	—	—	—
28	Эзерин (физостигмин)	—	—	—	—	—	—	—
29	Эметин	—	—	—	—	—	—	—

Условные обозначения: (—) реактив не дает окрашивания с данным алкалоидом, (→) обозначает переход одного окрашивания в другое. В рамку взяты окрашивания, более или менее характерные для алкалоида.

наиболее важных в токсикологическом отношении алкалоидов или их солей.

Оценка результатов, полученных при исследовании остатков с помощью реакций окрашивания. Реакции окрашивания оказывают немалую помощь при судебнохимическом исследовании.

1. Одни алкалоиды дают те или иные окрашивания с перечисленными реактивами, другие же этих окрашиваний не дают. Имеется возможность исключить некоторые алкалоиды и даже группы их из дальнейшего хода исследования, что позволяет в свою очередь более рационально и экономно расходовать на исследование остальное хлороформное извлечение из щелочного раствора.

2. Эти реакции в ряде случаев дают возможность обнаружить наличие тех или иных алкалоидов и даже групп этих алкалоидов. Так, реакция окрашивания бруцина с концентрированной азотной кислотой, являясь чувствительной и специфичной для него, позволяет судебному химику при положительном результате этой реакции прийти к заключению об обнаружении бруцина в объекте исследования, а положительный результат реакции с реактивом Марки (концентрированная серная кислота с формалином) ориентирует химика на тщательные поиски алкалоидов из группы морфина.

3. Несмотря на то, что в некоторых исключительных случаях реакции окрашивания являются специфичными и чувствительными для отдельных алкалоидов, эти реакции не всегда имеют самостоятельное значение и в ряде случаев (недостаточно четкое окрашивание при исследовании органов трупа) рассматриваются как ориентировочные реакции, помогающие из числа возможных алкалоидов избрать наиболее вероятный и применить к нему определенные специфические реакции, приобретающие положительное значение только в связи с другими реакциями и наблюдениями (характерный вид остатка, результат реакций с общеалкалоидными реактивами, результат фармакологического исследования и т. п.). Последнее обстоятельство в значительной степени объясняется тем, что результат взаимодействия алкалоидов с теми или иными реактивами, содержащими в своем составе главным образом концентрированную серную кислоту, требует для проведения их соблюдения ряда условий. Одним из этих условий, имеющих важное аналитическое значение, является степень чистоты исследуемого остатка от «балластных веществ», например от продуктов белкового распада, способных затемнить результат реакции за счет обугливания. Отражается на результатах реакции и количество алкалоида в исследуемом остатке, и количественное содержание воды в серной кислоте, входящей в состав реактива, и наступающее разогревание от воздействия концентрированной серной кислотой с водными растворами, и, наконец, даже индивидуальные качества самого исследователя.

4. Микрокристаллоскопические методы исследования в судебнохимическом анализе на наличие алкалоидов

Микрокристаллоскопия, являющаяся частью микрохимии, приобретает все большее и большее значение среди методов аналитического исследования, в том числе и для решения таких трудных и мало разработанных вопросов, как обнаружение алкалоидов.

В судебной химии микрохимические методы анализа начали применяться более 100 лет назад. На перспективы применения микрохимических реакций, в частности микрокристаллических, в судебной химии указывали еще Г. Драгендорф, И. В. Шиндельмейзер и др. Г. Драгендорф

писал: «Вполне понимая, что микроскопические исследования находятся еще в младенчестве мы... предполагаем... что этой отрасли токсикологии предстоит блестящее будущее», а И. В. Шиндельмейзер в 1902 г. указывал: «Немало плодотворных результатов ожидается в будущем от применения в судебной химии микрохимии, микрокристаллоскопии, миксфотографии и электрохимии, т. е. методов, теперь применяющихся не в достаточно широком объеме».

Особенностями судебнохимических исследований является необходимость работы с очень малыми количествами, часто микроколичествами, веществ, загрязненных целым рядом продуктов белкового происхождения, что требует от судебных химиков разработки специфичных и весьма чувствительных методов анализа. Вследствие этого микрохимические реакции являются особенно удобными в судебнохимическом анализе.

Работа с микроколичествами вещества, надежность и доказательность реакций, возможность представления судебноследственным органам миксфотографий или постоянных препаратов кристаллов в качестве доказательства правильности заключения — преимущества, позволяющие говорить о большой ценности микрокристаллических реакций для целей судебнохимического анализа.

К настоящему времени рекомендован ряд микрокристаллических реакций для обнаружения тех или иных алкалоидов, изолированных из биологического материала (для кокаина, аконитина, анабазина, кониина, никотина, ареколина и др.). Микрокристаллические реакции на алкалоиды, проверенные на судебнохимическом материале, приводятся далее в соответствующих параграфах.

Микрокристаллические реакции являются очень ценными, дополняя другие методы судебнохимического исследования на наличие алкалоидов, что особенно важно при отсутствии какого-либо систематического хода анализа для этой большой и токсикологически важной группы веществ. Однако подходить к выбору микрокристаллических реакций и делать как положительные, так и другие выводы на основании только внешнего вида кристаллов или кристаллических сростков нужно чрезвычайно осторожно, так как эти реакции часто не обладают нужной чувствительностью и специфичностью, а воспроизводимость их нередко зависит от условий опыта. Вследствие этого к судебнохимическому анализу следует применять только те микрокристаллические реакции, которые проверены на судебнохимическом материале и в условиях, близких к условиям производства судебнохимического анализа. Большую услугу судебной химии в применении микрокристаллоскопии может оказать оптическая характеристика микрокристаллов. Эта область, однако, разработана еще очень мало.

5. Фармакологические методы исследования алкалоидов

Существенную помощь судебной химии в доказательстве алкалоидов химическими методами оказывают фармакологические испытания. В ряде случаев они являются в данный момент не менее чувствительными и более специфичными, чем некоторые химические реакции (см. разделы о стрихнине, атропине). В других случаях фармакологические испытания дополняют химические исследования и дают возможность с большей уверенностью делать заключения о нахождении или ненахождении того или иного вещества.

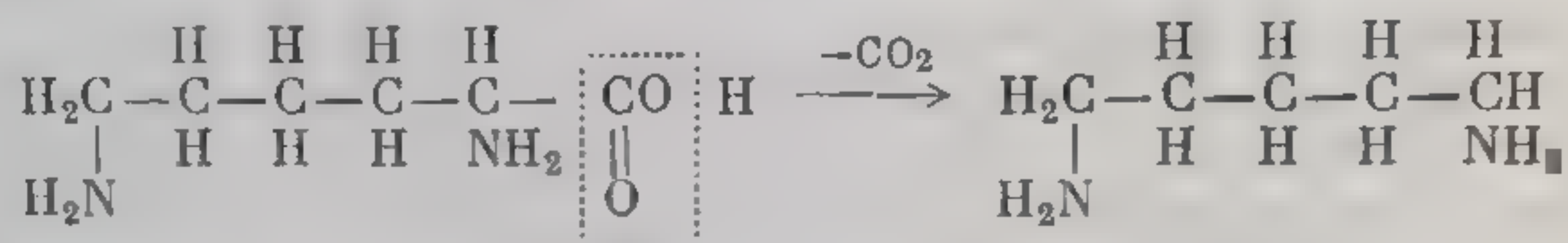
При этом судебный химик в СССР, являющийся, как правило, провизором, может взяться за постановку только самых несложных испытаний, как, например, испытание на наличие стрихнина путем нанесения исследуемого раствора на спинку лягушки. В основном же эти исследования

должны направляться специалисту-фармакологу, имеющему соответствующую подготовку, владеющему техникой такого экспериментирования, а следовательно, лучше судебного химика могущему оценить результаты исследования и сделать из них правильные выводы.

Большую роль в исходе фармакологического исследования, а отчасти и химического, играет чистота исследуемых объектов — отсутствие продуктов белкового распада (птомаинов), которые могут имитировать физиологический эффект, дать окрашивание или осадок с тем или другим реактивом.

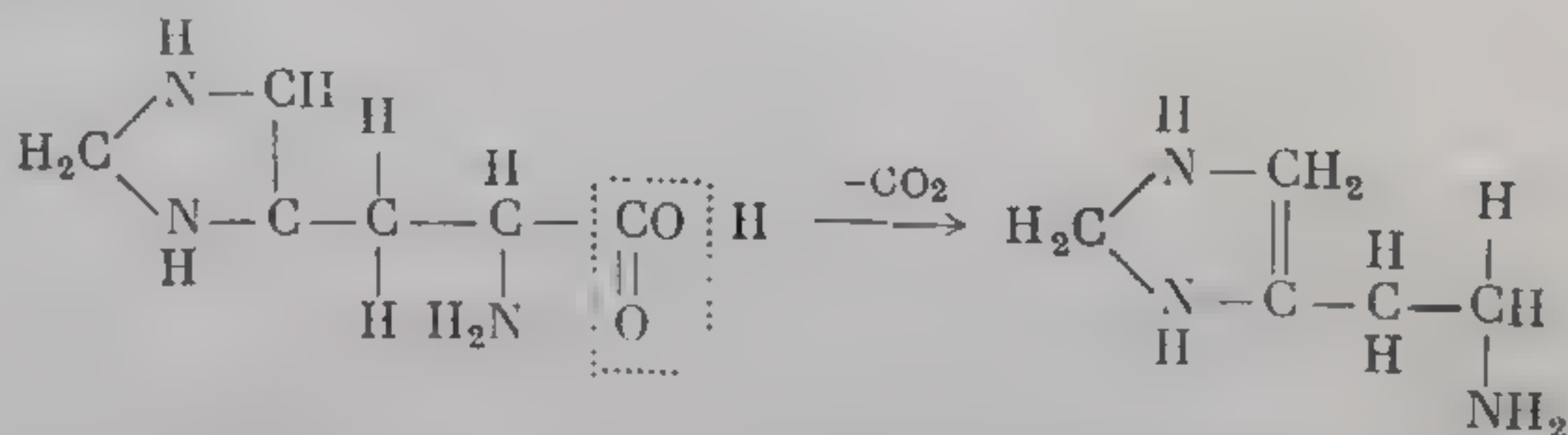
6. Птомаины и их судебнохимическое значение

Название свое птомаины получили от греческого слова «птома» — труп. Птомаины образуются из белков под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов и ферментов. К числу простейших птомаинов относятся, например, амины и диамины — продукты декарбоксилирования (под влиянием ферментов) соответствующих аминокислот. Так, при декарбоксилировании лизина получается кадаверин:



Из тирозина получается тирамин, из орнитина — путресцин; изомер тирамина — мидин — найден в гниющем мясе и костях и т. п.

Некоторые из птомаинов являются продуктами нормального обмена веществ живых организмов и играют определенную физиологическую роль. Примером этого может служить гистамин — продукт декарбоксилирования гистидина:



По химической природе птомаины являются веществами основного характера и во многом по своим свойствам напоминают алкалоиды — дают осадки с общеалкалоидными реактивами, напоминают алкалоиды по реакциям окрашивания и физиологическому действию. Иногда они дают даже микрористаллические реакции, напоминающие определенные алкалоиды. Так, например, А. Ф. Рубцову (Научно-исследовательский институт судебной медицины Министерства здравоохранения СССР) перегонкой с водяным паром гниющих внутренних органов трупа человека (печень) удалось выделить продукты белкового распада, имитирующие никотин — красно-оранжевые кристаллы ромбической формы, — при взаимодействии остатка по извлечении дистиллята эфиром с реактивом Драгендорфа (KBiJ₄).

Впервые вещества основного характера из трупов животных и человека выделили путем экстракции разбавленной серной кислотой Дупре и Б. Джонс в 1866 г. Зонненшейн и Цюльцер описали выделенный ими «животный» атропин и гиосциамин (1868) Рорх и Фассбендер (1874) — «трупный дигиталин», Лео Либберман (1876) — трупный конинин и никотин, тогда же Отто Бруардель и Бутми — трупный вератрин. О трупном вератрине из органов отравленного мышьяком в 1927 г. сообщают В. Ма-

лицкий; М. Ф. Ильин и Б. А. Митропольский в 1926 г. выделили из внутренних органов, консервированных формалином, трупный стрихнин.

Во всех этих случаях птоманы выделялись не в кристаллическом состоянии, а в виде сиропообразных смесей с пептонами, поэтому химический характер выделенных веществ не мог быть определен и дело ограничивалось описанием реакций окрашивания, иногда и физиологического действия. Птоманы при этом совпадали с растительными алкалоидами то в отношении химических реакций, то в отношении физиологического действия, изредка и в том и в другом отношении. Полной идентичности алкалоидов и птомаинов, однако, установить не удавалось.

Были сделаны попытки найти различие между продуктами белкового распада и алкалоидами, но эти попытки не увенчались серьезными успехами до настоящего времени. В 1885—1886 гг. Бригер начал систематическое изучение продуктов гниения белков. Он выделял их из большого количества гниющего материала и, используя их способность образовывать хорошо кристаллизующиеся простые и двойные соли, переводил в хорошо очищаемые вещества.

Работами Бригера, Пенцкого и других ученых было установлено, что в случаях нахождения птомаинов в судебнохимическом материале невозможно говорить о каком-то индивидуальном веществе — аминне, диаминне и т. д. Нельзя решить этого вопроса, выделив сумму продуктов белкового распада из тех количеств биоматериала (внутренние органы трупа), с которыми обычно проводит анализ судебный химик. Приходится, считаясь с фактами, говорить о нахождении белковых тел и продуктов их распада. Не удивительно поэтому, что иногда, особенно когда химик работает с очень гнилым материалом и путем очистки, описанной выше, ему не удастся освободиться от продуктов белкового распада, он бывает вынужден писать заключения примерно такого рода: «...найденно вещество основного характера, дающее реакции (например) вератрина. Решить вопрос о том, является ли найденное вещество вератрином или это продукты белкового распада, не представляется возможным вследствие малых количеств (следов) найденного вещества».

Такого порядка заключение свидетельствует о невозможности установления природы найденного вещества судебнохимическими методами и ориентирует судебномедицинского эксперта и судебноследственные органы особенно тщательно и осторожно взвесить все имеющиеся в деле обстоятельства и документальные данные перед тем, как сделать тот или иной вывод.

Продукты белкового распада сыграли определенную отрицательную роль и в судебной химии, так как обнаружение общеалкалоидными реакциями птомаинов во внутренних органах трупов на заре развития судебной химии нередко смешивали с обнаружением алкалоидов.

7. Количественное определение алкалоидов и значение этих определений в судебной химии

Вопрос о количественном определении алкалоидов в объектах судебнохимического исследования необходимо рассматривать с двух точек зрения.

1. Если объектом химического исследования являлись остатки лекарственных веществ, жидкости, содержащие алкалоид, такие продукты, как сахарный песок, соль и т. п., количественное определение алкалоидов при качественном обнаружении их в этих объектах обязательно и производится, согласно методам, описанным в ФVIII и руководствах по аналитической химии и фармацевтическому анализу.

2. Если объектом судебнохимического исследования являлись внутренние органы трупа или другие объекты животного происхождения, то изолирование алкалоидов из которых связано с серьезными трудностями, то количественное определение в таких случаях желательно, но не всегда возможно и не всегда обязательно. Последнее обстоятельство обусловлено двумя основными причинами: а) аналитическая химия алкалоидов, особенно в разделе «количественный анализ», в случае наличия следов этих веществ, к тому же изолированных из относительно больших количеств биоматериала, разработана до сих пор недостаточно, б) в процессе обработки биоматериала для изолирования из него ничтожно малых количеств алкалоидов происходят значительные потери этих веществ. Потери только за счет адсорбции белками достигают 24—28% при кодеине и морфине, 10—16% при стрихнии и кокаине¹. Значительные потери алкалоидов обусловлены также и возможностью перехода некоторых из них (кофеин, стрихнин, вератрин) в кислое хлороформное извлечение. В силу этого количественное определение алкалоидов в биоматериале не отражает действительного количества алкалоидов в нем и в лучшем случае дает только представление о наибольшем количестве их (или веществ основного характера вообще) в исследуемой навеске.

Для суждения о максимальном количестве алкалоида, которое может содержаться в исследуемом объекте, применяют либо весовой, либо объемный метод количественного определения.

Для весового определения изолирование производят из определенного количества объекта (это требование должно всегда выполняться и при качественном испытании) до полного извлечения. Хлороформную вытяжку из щелочного раствора после очистки испаряют во взвешенной стеклянной или фарфоровой чашке, высушивают в вакуум-эксикаторе до постоянного веса и взвешивают. При исследовании на наличие летучих алкалоидов их обычно переводят в солянокислые соли, выпаривают раствор в вакууме над серной кислотой и сушат в эксикаторе над едкой известью.

Для объемного определения, где это возможно, остаток от извлечения растворяют в определенном объеме 0,01 н. соляной или серной кислоты и избыток кислоты титруют 0,01 н. раствором едкого натра при индикаторе метиловом красном в спиртовом растворе.

Для расчета количества алкалоида служит уравнение:



Метод титрования не применим к алкалоидам со слабыми основными свойствами, например к кофеину, но пригоден для всех описанных ниже алкалоидов.

Вследствие присутствия примесей основного характера, являющихся продуктами распада белков, объемное определение алкалоидов при изолировании из внутренних органов трупов не может претендовать на значительную точность.

Возможно нефелометрическое и фотонейфелометрическое определение алкалоидов путем внесения в раствор остатка алкалоида определенного количества общеалкалоидных реактивов (пикриновой, фосфоровольфрамовой, кремневольфрамовой кислот и др.). К тому же объему стандартных растворов навесок алкалоидов прибавляют одновременно те же количества реактивов и сравнивают получающуюся муть. Растворы определяемых алкалоидов должны быть свободны от посторонних веществ, поэтому нефелометрическое определение также дает только представление о макси-

¹ Е. А. Грязнова. Аптечное дело, 1952, № 5, стр. 31—35.

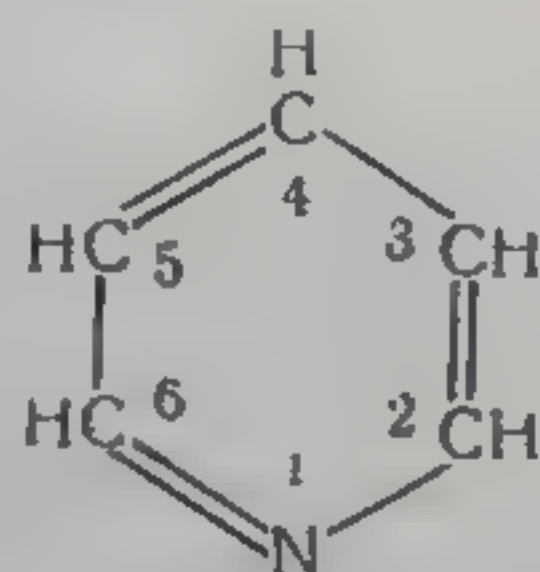
малом количестве алкалоидов, которые содержатся в исследуемом объекте и ни в какой степени не претендуют на точность.

Разработан также ряд методов, основанных на реакциях осаждения алкалоидов: осаждение реактивом Майера (K_2HgJ_4), реактивом Драгендорфа ($KBiJ_4$), титрование алкалоидов растворами кремневольфрамовой кислоты и др., а также колориметрические методы для стрихнина, морфина и других алкалоидов.

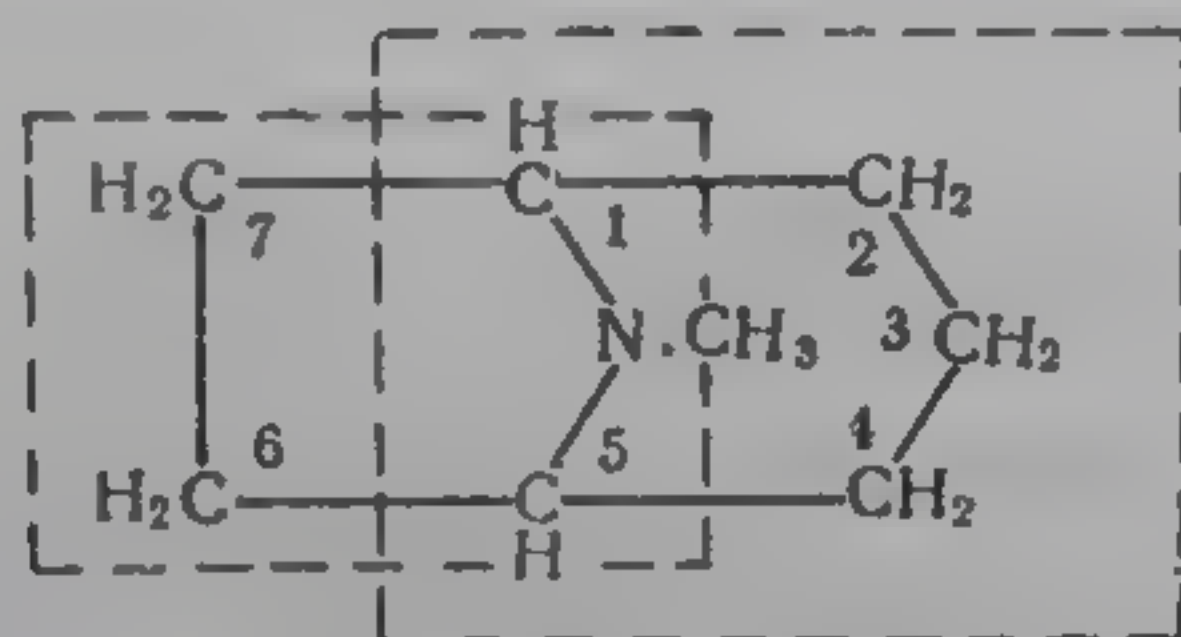
§ 2. КЛАССИФИКАЦИЯ АЛКАЛОИДОВ

Систематического хода анализа алкалоидов по их аналитическим реакциям до настоящего времени не разработано, поэтому лучше всего алкалоиды при их аналитическом, в частности и судебнохимическом, исследовании рассматривать по классам в соответствии с их углеродно-азотным скелетом или с их структурой. В той или иной степени приобрели токсикологический и судебнохимический интерес алкалоиды:

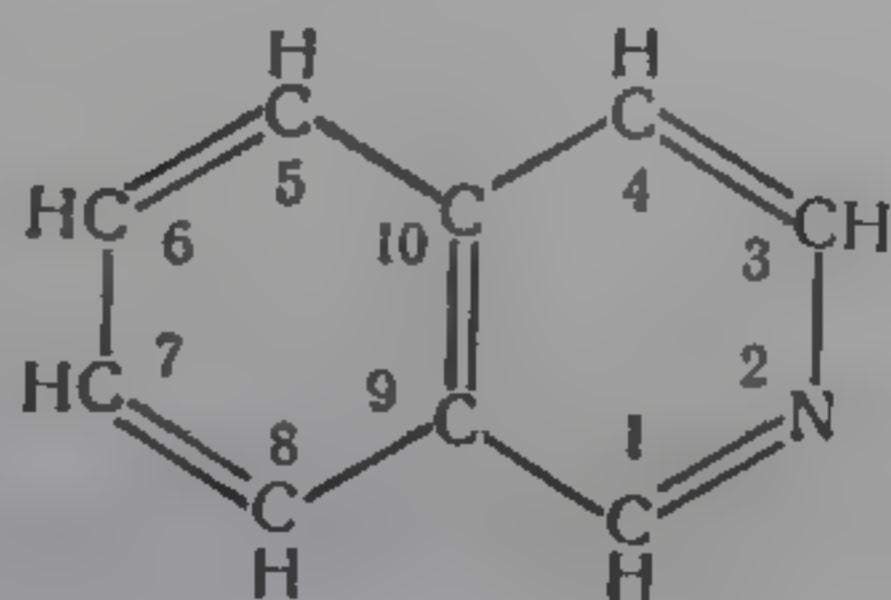
I. Производные пиридина



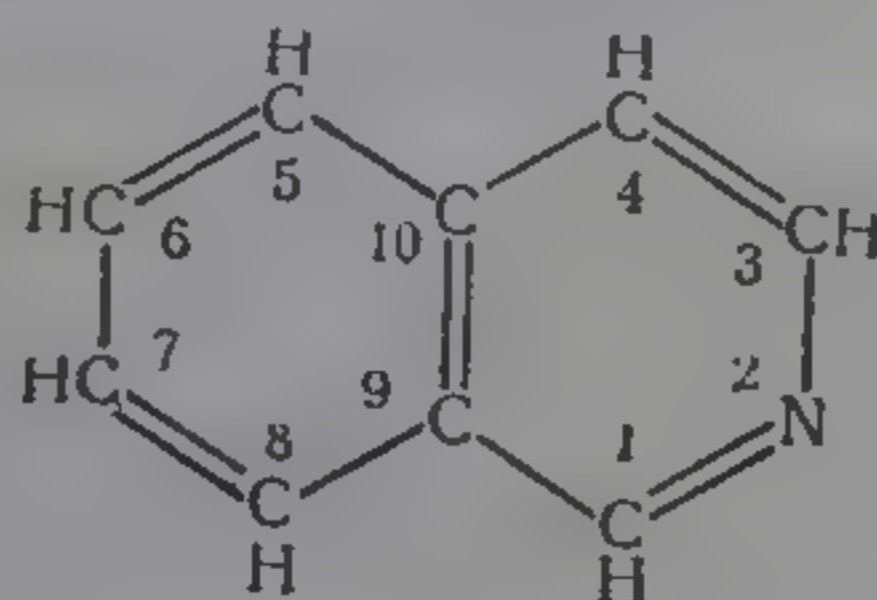
II. Производные тропана, или пиперидил-пирролидина



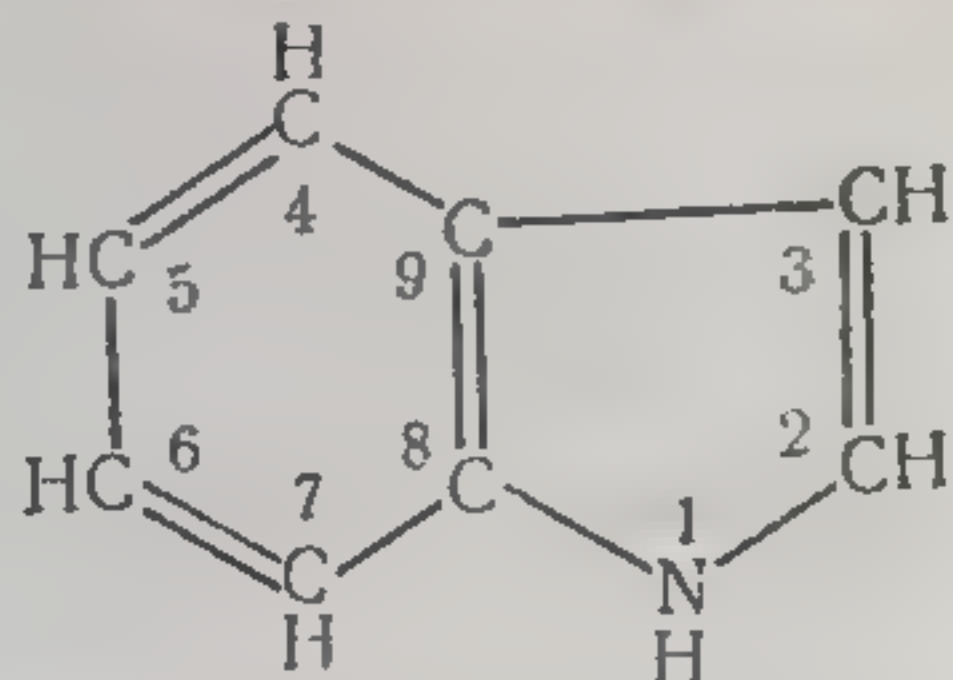
III. Производные хинолина, или β -бензопиридина



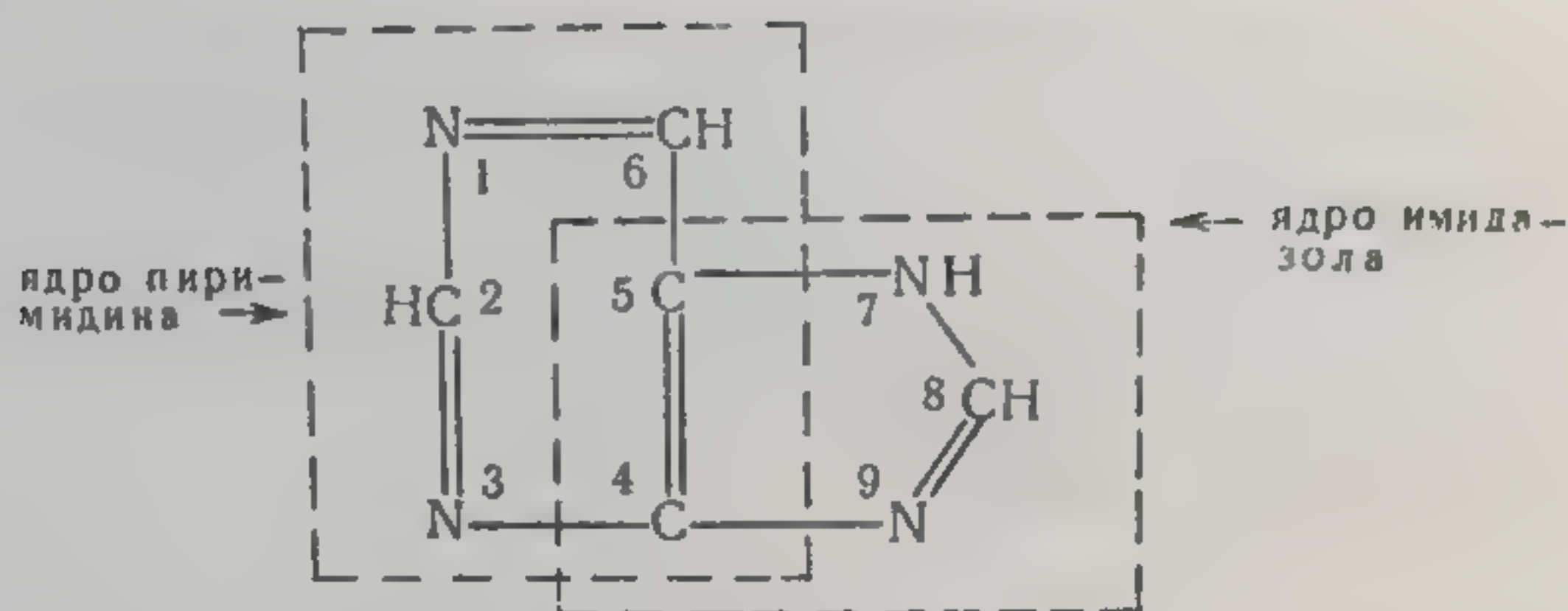
IV. Производные изохинолина, или β , γ -бензопиридина



V. Производные индола, или бензопиррола



VI. Производные пурина



VII. Некоторые ациклические алкалоиды.

VIII. Отдельные алкалоиды неустановленного строения.

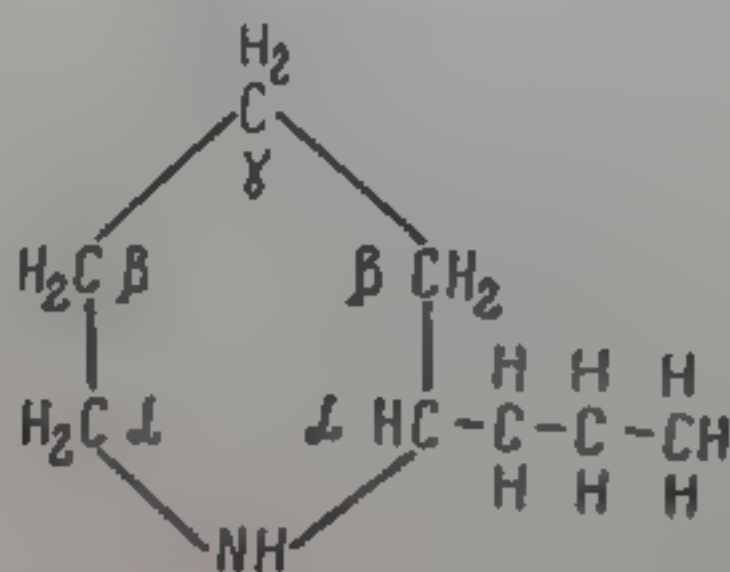
Ниже будут рассмотрены отдельные алкалоиды, принадлежащие к тому или иному классу. При этом будут отмечены лишь особенности изолирования (главным образом из биоматериала животного происхождения) этих алкалоидов и описаны их аналитическое обнаружение и определение применительно к судебнохимическому анализу. Будут приведены также сведения о токсикологическом значении отдельных алкалоидов и судьбе их в организме и трупе, а в виде исключения — некоторые данные из истории открытия кониина, никотина, анабазина, не встречавшихся студентам фармацевтических институтов в других дисциплинах.

§ 3. АЛКАЛОИДЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИДИНА

К алкалоидам, производным пиридина, относится ряд оснований различной степени сложности. Среди них встречаются как производные самого пиридина, так и гексагидропиридина — пиперидина. Кроме того, известны как моноциклические основания этого класса, так и содержащие до 2 неконденсированных кольца. Из моноциклических производных пиридина токсикологическое значение имеют кониин и ареколин, из бициклических — никотин и анабазин.

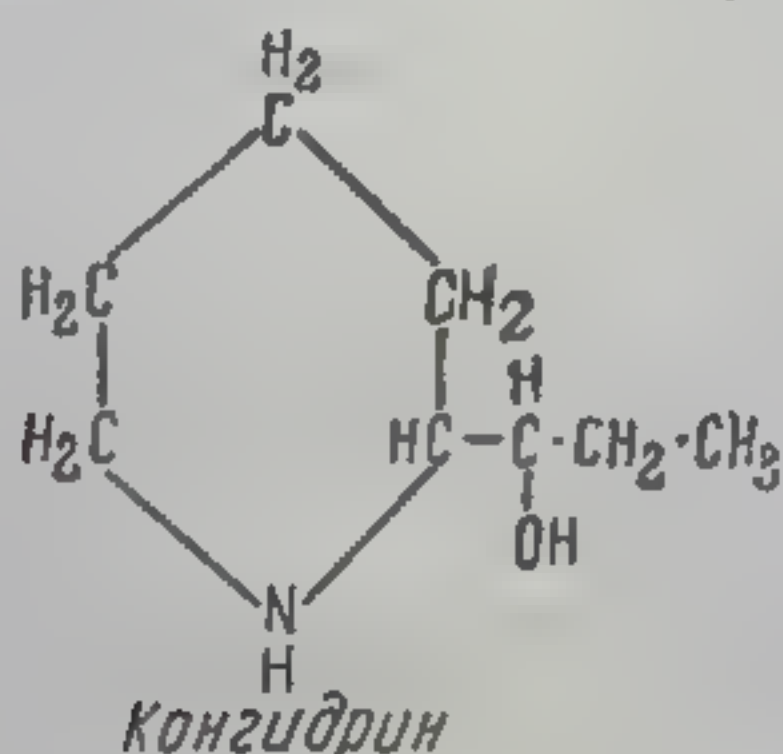
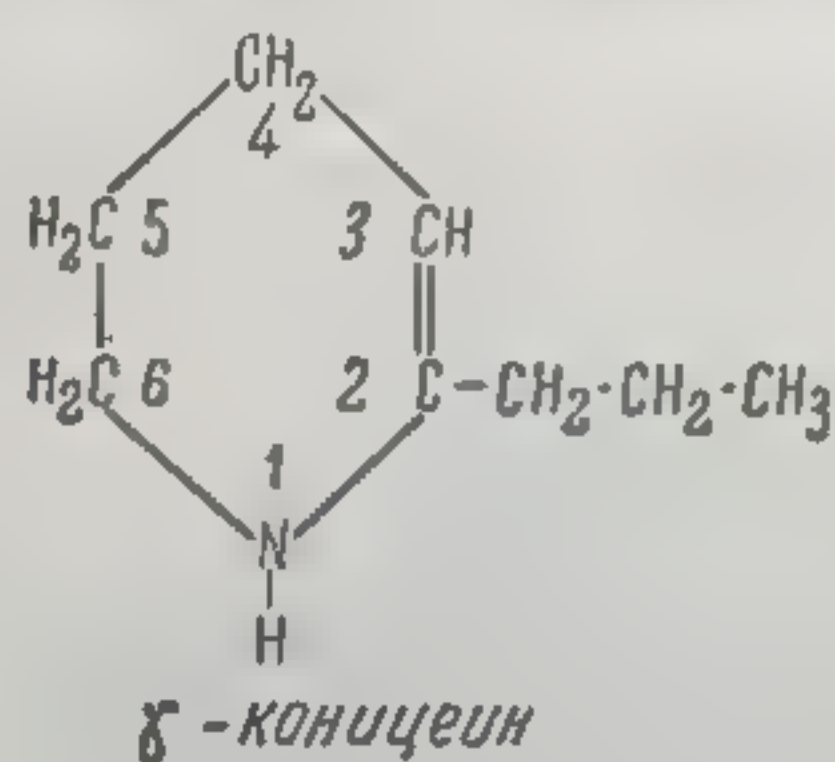
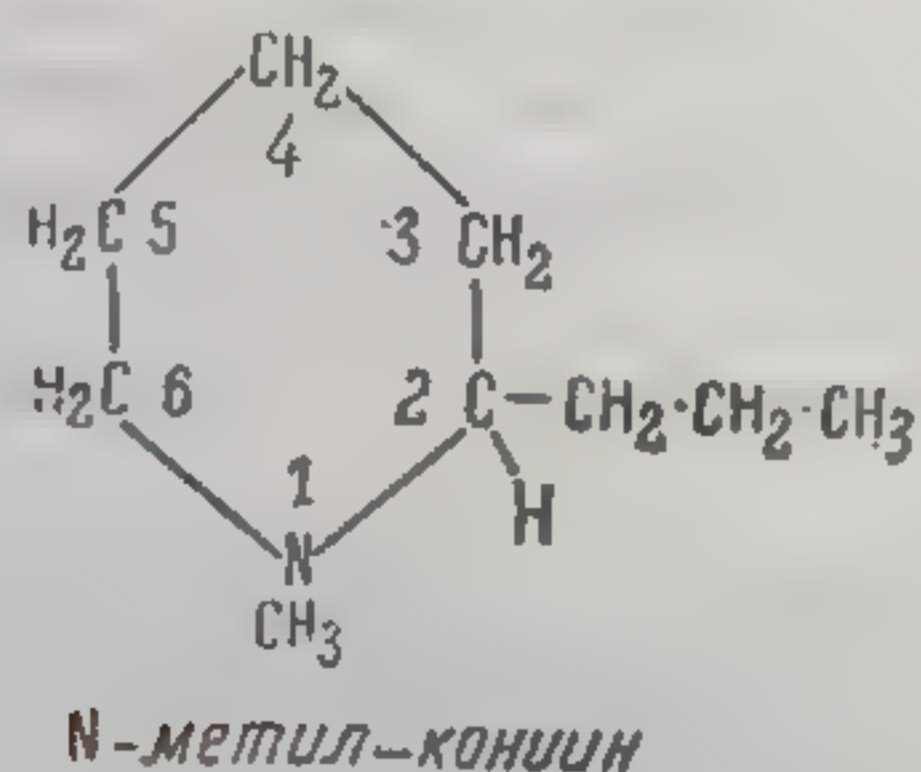
Судебнохимическое исследование на эти 4 алкалоида не является обязательным и производится лишь при наличии запросов судебпоследственных органов, наводящих указаний в материалах дела или характерного вида остатка — маслянистого, иногда со специфическим запахом.

1. Кониин, или α-пропилпиперидин (Coniinum)



Кониин — главный алкалоид пятнистого омега, болиголова, или пятнистой цикуты *Conium maculatum* L. из семейства Umbelliferae — довольно широко распространенного растения умеренного климата.

Впервые кониин открыл Гизеке. Выделен из растений Гофманом в 1881 г., который позже установил его состав и строение. Кроме кониина, из болиголова выделены: N-метилкониин, γ-коницеин, или 2-пропил-1,4,5,6 тетрагидропиридин, который в 18 раз более ядовит, чем кониин и конгидрин, или α-гидрооксикониин.



В растении все эти алкалоиды находятся в виде солей яблочной кислоты. В токсикологическом отношении последние три алкалоида не играют значительной роли, так как присутствуют в растении лишь в виде небольшой примеси к кониину.

Сумма алкалоидов в растении достигает 2%. Наиболее богаты алкалоидами плоды (0,2—0,7%), затем стебли (0,065%), корни (0,018—0,042%) и, наконец, листья (0,01%).

Кониин — бесцветная, маслянистая жидкость с сильным, неприятным запахом, напоминающим запах мышиной мочи. Температура кипения 165,7—165,9° (при давлении 759 мм ртутного столба), удельный вес 0,8438; $[\alpha]_D^{20} = +15,7^\circ$.

Растворимость кониина в воде около 1%, причем в холодной воде его растворимость больше, чем в горячей, поэтому растворы, насыщенные на холоду, при нагревании мутнеют. Водные растворы кониина как вторичного амина обладают резко щелочной реакцией на лакмус и осаждают гидраты окисей тяжелых и щелочноземельных металлов из растворов их солей. Кониин хорошо растворяется в разбавленных кислотах, легко растворяется почти во всех органических растворителях — петролейном эфире, эфире, бензоле, сероуглероде, несколько труднее — в хлороформе. С этиловым спиртом он смешивается во всех отношениях. Без разложения перегоняется с водяным паром.

На воздухе алкалоид довольно быстро буреет вследствие окисления. При окислении кониина азотной кислотой или смесью серной кислоты и двуххромовокислого калия образуется масляная кислота.

Из растительного материала кониин извлекается или экстракцией из подщелоченного растительного материала органическим растворителем, или путем перегонки с водяным паром с последующей экстракцией алкалоида из дистиллята органическим растворителем.

В 1886 г. кониин синтезирован А. Ладенбургом. Это был первый синтез алкалоида. Синтетически полученный кониин оптически неактивен, но расщепляется на оптически активные изомеры путем кристаллизации его солей с d-винной кислотой. Левый изомер, полученный таким образом, оказался идентичным с природным конином.

Из методов изолирования кониина для судебнохимических целей применяют либо перегонку с водяным паром из подщелоченного 20% раствором соды объекта исследования, либо извлечение подкисленным спиртом, а также извлечение подкисленной водой.

Перегонка с водяным паром удобна при свежем материале. Она дает возможность обнаружить 7—8 мг кониина в исследуемой пробе

весом 100 г и занимает у химика 3—4 часа времени. Дистиллят, получаемый при перегонке, собирают в 5% раствор соляной кислоты. Коинин перегоняется при этом с первыми порциями дистиллята. В первые порции дистиллята (25 мл) отгоняется до 38% из общего количества коинина в 50 мг, во вторую порцию отгоняется всего 2—3% его¹. Поэтому достаточно собрать 50—75 мл дистиллята для того, чтобы быть уверенным в полноте отгонки малых количеств вещества.

Дистиллят затем подвергают трехкратному извлечению эфиром сначала из кислого, а затем из щелочного раствора. Остаток, полученный по удалении эфира, исследуют на наличие конинина по описанному ниже. Изолированием подкисленным спиртом обнаруживается 4—5 мг конинина. На обработку материала этим способом требуется до 56—64 часов времени.

Наименьшее количество конина (15 мг в 100 г объекта исследования) обнаруживается при применении извлечения подкисленной водой.

Качественное обнаружение конинна. 1. С общекалондными реактивами конинин дает аморфные или кристаллические осадки (табл. 7).

Таблица 7

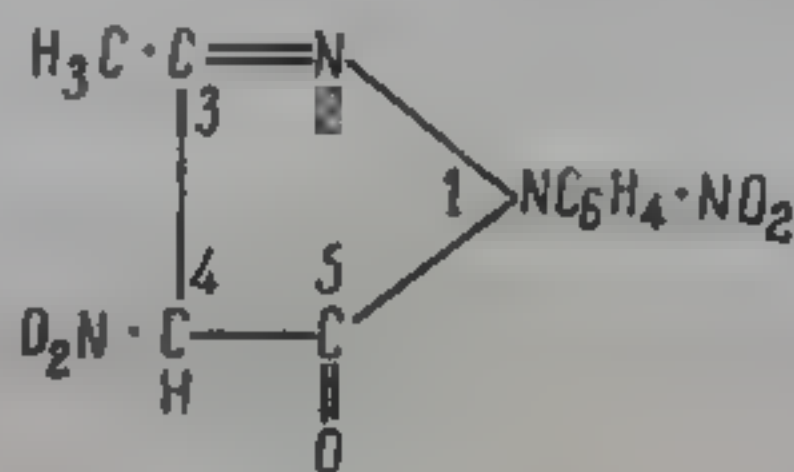
Отношение конирина к общеалкалоидным реактивам

№ п/п	Название реактива	Открыва- емый минимум в γ	Предельное разбавление	Характер осадка
1	Раствор BiI_3 в KJ . . .	3,5	1 : 10 000	Характерный кристалли- ческий осадок
2	Раствор J_2 в KJ	3,5	1 : 10 000	Аморфный осадок
3	Пикролоновая кислота ²	0,035	1 : 1 000 000	Кристаллический осадок
4	Фосфорномолибденовая кислота	7,0	1 : 5 000	То же
5	Фосфорновольфрамовая кислота	35,0	1 : 1 000	
6	Раствор HgJ_2 в KJ . .	35,0	1 : 1 000	Аморфный осадок
7	Раствор CdJ_2 в KJ . .	165,0	1 : 200	Кристаллический осадок
8	Танин	330,0	1 : 100	Аморфный осадок
9	Раствор HgCl_2	330,0	1 : 100	То же
10	Раствор HAuCl_4	330,0	1 : 100	» »
11	Пикриновая кислота	—	—	Осадка не образуется да- же в концентрированных растворах

2. Микрокристаллическая реакция образования йодвисмута кониина. Каплю исследуемого раствора, т. е. остаток по удалении хлороформа, помещают в маленькую газовую камеру и вносят 1—2 капли 10% раствора едкого натра. Камеру закрывают предметным стеклом с висячей каплей

² Пикролоновая кислота, или 1-пара-нитрофенил-3

² Пикролоновая кислота, или 1 пара-нитрофенил-3-метил-4-нитро-пиразолон-5



дает с конином еще при разведении 1 : 1 000 000 желтые ромбоэдри с температурой плавления 195,5°. Реакция, однако, не является специфичной для конина.

раствора BiI_3 в KJ . Нижнее стекло с исследуемой каплей слабо нагревают при температуре $40-50^\circ$ в течение 5—10 минут. Пары летучего алкалоида улавливаются висячей каплей реактива. При рассматривании под микроскопом полученного возгона можно наблюдать крупные одиночные кристаллы размером $5-500 \mu\text{m}^2$, ромбической формы (рис. 26). Открываемый минимум 3,5 γ при предельном разбавлении 1 : 10 000¹.

Необходимо попытаться получить кристаллы йодвисмута кониина непосредственно из остатка по удалении хлороформа, так как тогда чувствительность реакции выше, чем после возгонки. Иной формы кристаллические осадки дают при тех же условиях никотин и пиперидин.



Рис. 26. Йодвисмутат кониина.

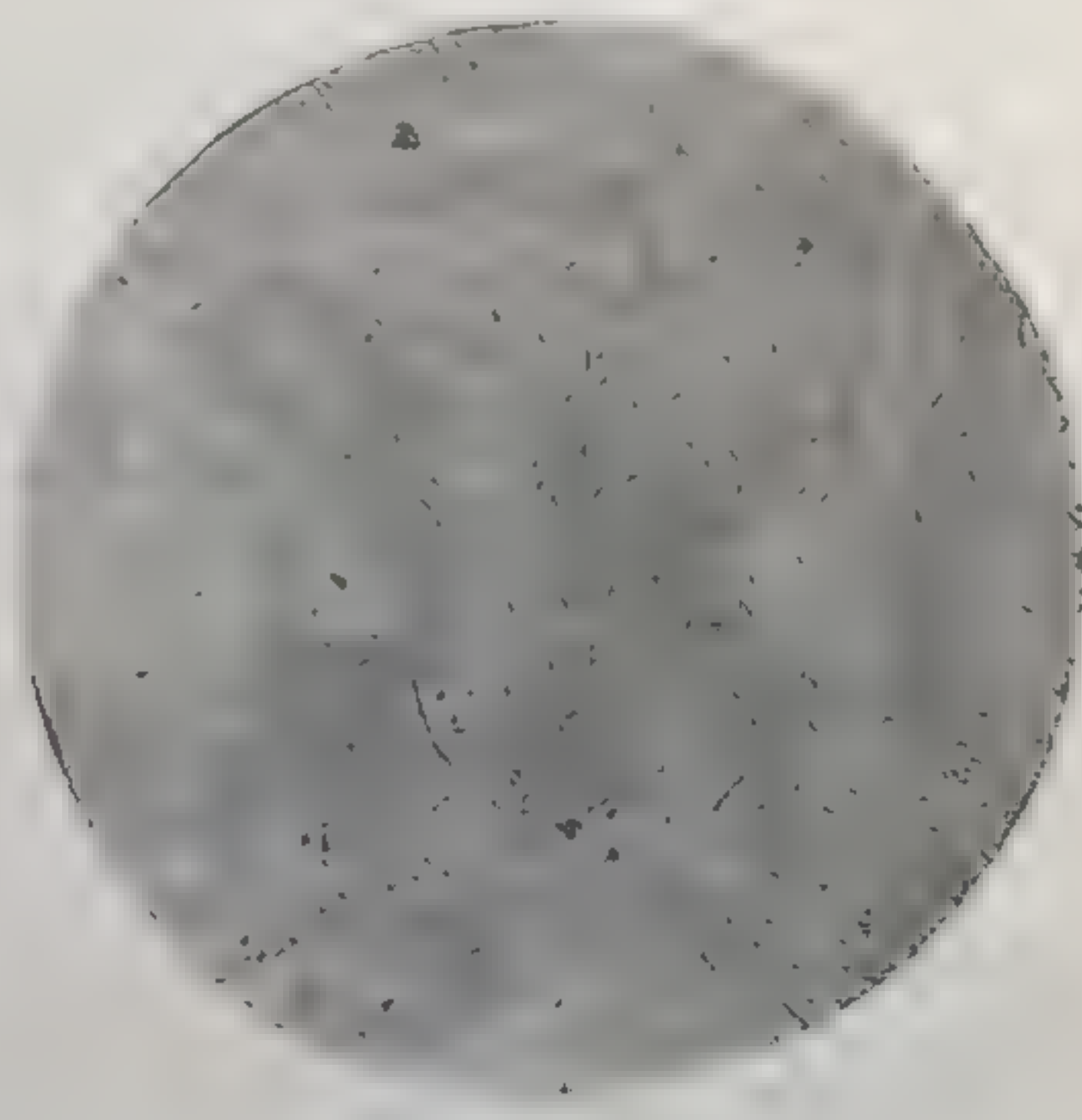


Рис. 27. Хлоргидрат кониина

3. С кислотами кониина легко образует соли. Хорошо кристаллизующейся солью является хлоргидрат кониина. Солянокислый раствор алкалоида (исследуемой пробы) помещают в газовую камеру или фарфоровый тигель емкостью 3 мл; тигель закрывают предметным стеклом и в течение 20—30 минут нагревают при температуре $120-130^\circ$. Покровное стекло все время охлаждается кусочком мокрой ваты или фильтровальной бумаги.

Хлоргидрат кониина представляет собой характерный кристаллический осадок из тонких бесцветных игольчатых кристаллов (рис. 27). Чувствительность реакции 0,33 γ при предельном разбавлении 1 : 100 000².

При получении хлоргидрата кониина нехарактерного кристаллического вида он может быть исследован дополнительно реакцией образования йодвисмута кониина. Для этого прямо на сухой остаток хлоргидрата наносят каплю раствора йодида висмута в йодиде калия и по выпадении кристаллов при сохранении препаратов во влажной камере, что происходит через 30 минут — 5 часов, осадок рассматривают под микроскопом.

4. Реакции окрашивания для кониина, описанные в литературе, либо нехарактерны, либо нечувствительны для этого алкалоида.

Токсикологическое значение кониина. Ядовитые свойства болиголова, как и его лечебные свойства, были известны еще в глубокой древности. По свидетельству историков, греки давали государственным преступникам, осужденным на смертную казнь, в качестве яда смесь опиума с экстрактом болиголова. «Маслом» *Conium maculatum* был отравлен древнегреческий философ Сократ.

¹ А. В. Ахутина. Аптечное дело, 1953, № 1, стр. 40—46.

² Там же.

Основное количество отравлений конином — несчастная случайность в результате употребления в пищу корня болиголова вместо хрена или листьев его вместо петрушки. Имеются указания на отравления в результате смешения плодов *Conium maculatum* L. с плодами аниса. Описаны случаи отравления болиголовом детей, а главным образом крупного рогатого скота. Последние отравления становятся возможными при выпасе скота в местах произрастания болиголова или при кормлении животных свежей травой с примесью этого растения. Возможны также отравления овец, коз, свиней, гусей.

Признаки отравления конином наступают быстро вследствие легкой всасываемости его. Он вызывает паралич центральной нервной системы, паралич окончаний двигательных и чувствительных нервов (обездвиживание, потеря чувствительности), усиление секреции желез (слюнотечение, тошнота, рвота, понос), нарушение дыхания; смерть наступает от паралича дыхания.

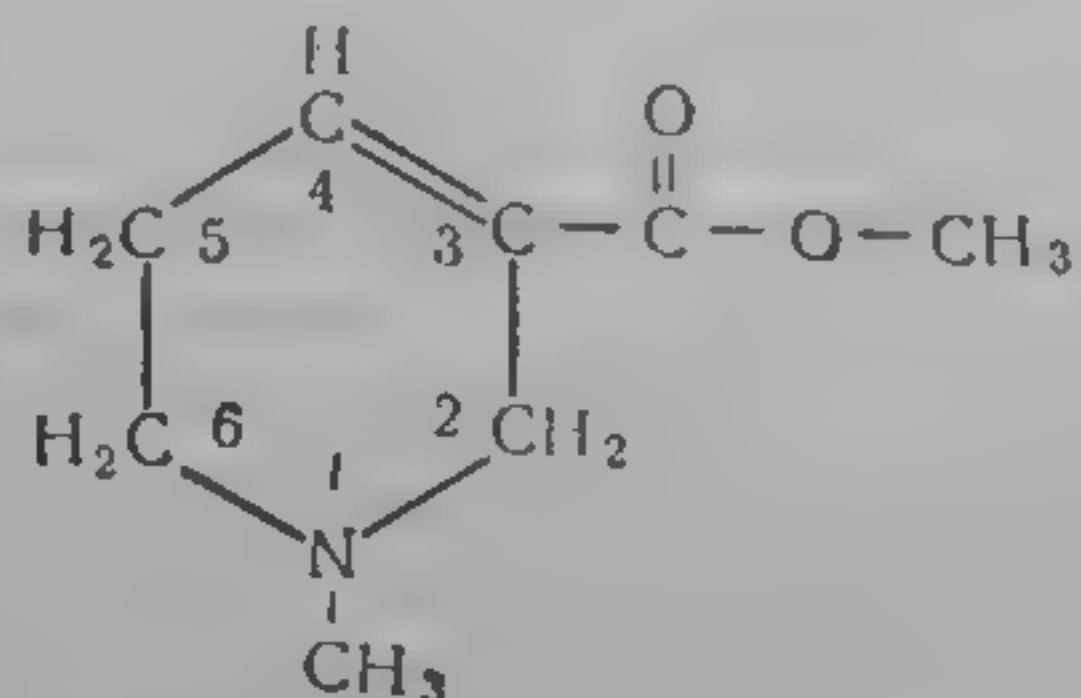
Картина отравления конином довольно сложна. Описывают три основные формы течения отравлений: паралитическую (форма Сократа), бредовую и форму головокружения с расстройством зрения. Чаще всего эти формы совпадают. При испытании на лягушках конин действует курареподобно (Гадамер).

Патологоанатомическая картина при отравлениях конином не характерна. Смертельная доза конина точно неизвестна. И. Б. Попов считает, что для человека она равна 0,5—1 г.

Из организма конина выделяется легкими и почками, частично в неизменном состоянии. Для судебнохимического исследования при отравлениях наиболее пригодны желудок с содержимым, кишечник и печень. Желательно доставлять также мочевой пузырь с содержимым, почки, мышечную ткань и кровь. Помощь при судебнохимическом исследовании может оказать нахождение частей растения в содержимом желудка и кишечника. Особенно характерны плоды болиголова.

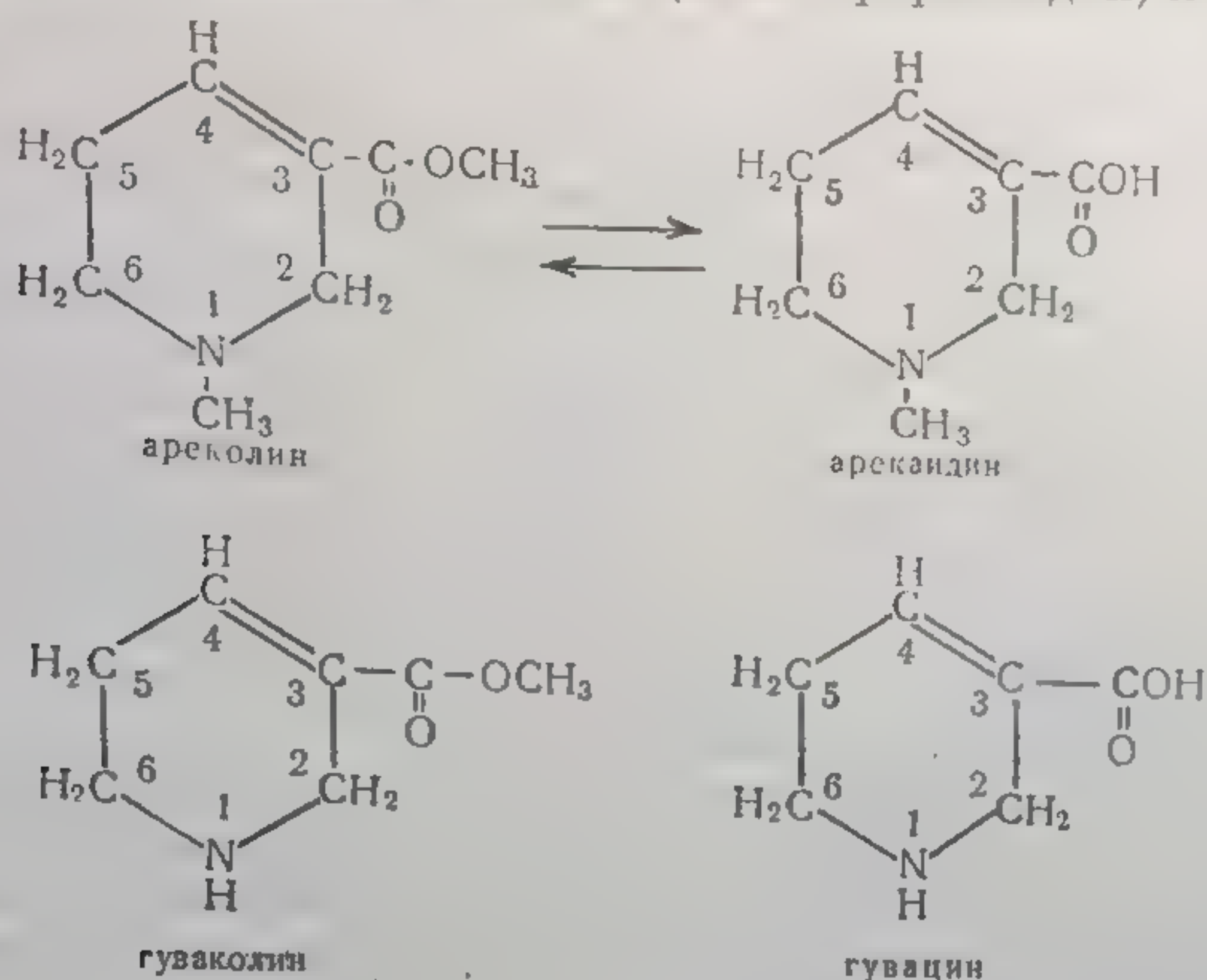
В органах трупа конина способен сохраняться в течение некоторого времени. А. В. Ахутиной удавалось обнаруживать конин через 4 месяца после добавления его к биоматериалу животного происхождения при условии сохранения этого материала в закрытых стеклянных банках при комнатной температуре.

2. Ареколин, или метиловый эфир N-метил-1, 2, 5, 6-тетрагидроникотиновой кислоты (*Arecolinum*)



Ареколин является главным алкалоидом арековой пальмы (*Arecatechu*) семейства *Palmae*, родиной которой являются Малайские и Филиппинские острова. Произрастает она также в Индии и на Цейлоне, культивируется в южных провинциях Китая, на островах Индонезии, в Австралии. Ареколин содержится главным образом в плодах пальмы в количестве 0,4—0,5%.

Кроме ареколина, из плодов арековой пальмы выделены арекадин, гуваколин или норарсколин, гувацин (или норарекадин) и ареколидин.



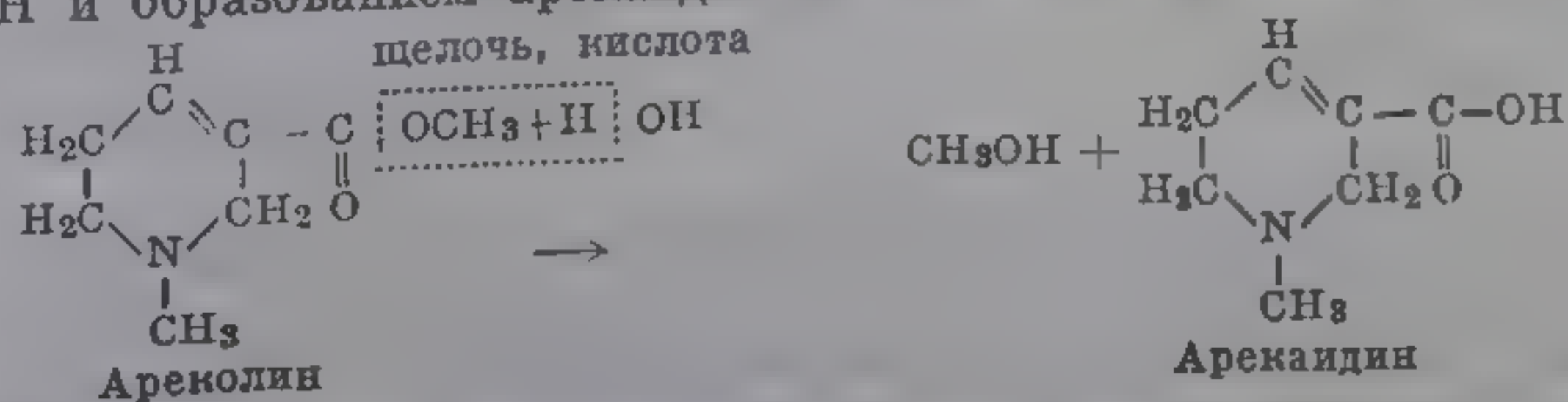
Все эти алкалоиды отличаются друг от друга только степенью метилирования. В растении все алкалоиды находятся в виде солей с дубильной кислотой.

Ареколин представляет собой бесцветную, густую, маслообразную жидкость, без запаха. Температура кипения 209° при давлении 760 мм ртутного столба.

Ареколин хорошо растворяется в воде, давая растворы сильно щелочной реакции на лакмус. Хорошо растворяется и в органических растворителях — спирте, эфире, хлороформе. Как третичный амин ареколин является сильным основанием и способен осаждать гидраты окисей тяжелых металлов из их солей, а из растворов солей серебра выделять металлическое серебро. С кислотами, как органическими, так и неорганическими, ареколин легко образует соли. Все соли кристаллизуются в виде тонких игольчатых кристаллов, быстро расплывающихся на воздухе. Исключением является бромистоводородная соль его, в виде которой он обычно и применяется.

Бромгидрат ареколина имеет вид нежных белых иголочек или призм без запаха. Он легко растворяется в 0,5 ч. воды, 10 ч. спирта. Температура плавления 170—171°. Температура кипения 220°. Эта соль отличается прочностью и водные растворы ее полностью сохраняют свою физиологическую активность спустя 1—1½ года после их приготовления. Ареколин оптически неактивен. Перегоняется с водяным паром без разложения.

При щелочном и кислотном гидролизе ареколин легко омыляется с отщеплением CH₃OH и образованием арекадина:



Впервые алкалоиды из арековой пальмы выделил Бомбелон в 1866 г., а в 1888—1891 гг. они были получены в чистом виде. Первый синтез ареколина был осуществлен в 1907 г. В настоящее время разработано много путей синтеза ареколина, некоторые из которых пригодны для промышленного осуществления. В 1940 г. П. С. Угрюмов синтезировал ареколин,

исходя из лимонной кислоты, а в 1941 г. Т. Ф. Данковой, Е. А. Сидоровой и Н. А. Преображенским разработан синтез ареколина из этиленциангидрина.

Изолировать ареколин при судебнохимических исследованиях возможно тремя способами: а) перегонкой с водяным паром, б) извлечением подкисленной водой, в) извлечением подкисленным спиртом.

Перегонку с водяным паром из подщелоченного водным раствором соды объекта применяют при свежем биоматериале. При работе с количествами ареколина до 40 мг перегонкой с водяным паром из объектов нейтральной реакции удастся обнаруживать до 1 мг алкалоида, содержащегося в 100 г объекта исследования. Дистиллят необходимо собирать в 15 мл 1% раствора виннокаменной кислоты. Общее количество дистиллята должно составить 150 мл. Для очистки дистиллят 3 раза извлекают порциями по 10 мл хлороформа из кислого раствора, а потом для извлечения алкалоида также повторно малыми порциями хлороформа из аммиачного раствора, щелочного по фенолфталеину.

При извлечении свежего материала подкисленной водой границей обнаружения является 0,125 мг ареколина в 100 г объекта.

Для изолирования ареколина из не вполне свежих органов наиболее удобным способом является извлечение подкисленным спиртом. Граница обнаружения — 1 мг ареколина¹.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е а р е к о л и н а. 1. Общеалкалоидными реактивами ареколин дает аморфные или кристаллические осадки. Отношение ареколина к общеалкалоидным реактивам приведено в табл. 8.

Таблица 8

Отношение ареколина к общеалкалоидным реактивам²

№ п/п	Название реактива	Отрываемый минимум в γ	Предельное разбавление	Характер осадка
1	Раствор BiJ_3 в KJ . . .	0,1	1 : 300 000	Характерный кристаллический осадок Аморфный осадок
2	Раствор J_2 в KJ	30	1 : 1 000	
3	Фосфорномолибденовая кислота	10	1 : 5 000	
4	Кремневольфрамовая кислота	10	1 : 5 000	То же
5	Раствор HgJ_2 в KJ . . .	300	1 : 100	» »
6	Раствор CdJ_2 в KJ . . .	600	1 : 50	» »
7	Танин	300	1 : 100	» »
8	Раствор HAuCl_4	300	1 : 100	» »
9	Фосфорновольфрамовая кислота	—	—	Мелкокристаллический осадок
10	Раствор H_2PtCl_6	—	—	Осадок не образует
11	Пикриновая кислота . . .	—	1 : 100	» » Аморфный осадок

2. Наиболее характерной и надежной реакцией для обнаружения ареколина является реакция с раствором йодида висмута в йодиде калия. Образующиеся при взаимодействии алкалоида с реактивом сростки кристаллов характерны тем, что имеют точечный центр кристаллизации, а от центра по радиусам расположены сростки кристаллов красно-оран-

¹ Р. М. Терникова. Сборник работ Московского фармацевтического института Министерства здравоохранения РСФСР. М., 1957, т. 1, стр. 85—92.

² Там же, стр. 75—84.

жевого цвета. Образование сростков наблюдается еще при разведении 1 : 5000. При большем разведении — 1 : 10 000 (0,2 γ в пробе) — можно наблюдать появление мелких кристаллов в форме параллелограммов, в виде буквы X и игл. Сростки кристаллов при этом характернее для ареколина, чем отдельные кристаллы (рис. 28).

Как и в случае обнаружения кониина, возможно использование летучих свойств ареколина и улавливание его каплей раствора BiI_3 в KI с дальнейшим исследованием под микроскопом.

3. Надежных для судебнохимического анализа реакций окрашивания для ареколина не описано.

Токсикологическое значение. Семена арековой пальмы (пальмы бетель) применяются в иранской и тибетской медицине как глистогонное средство. В нашей стране ареколины применяются в качестве активного противоглистного средства в ветеринарии и как средство, заменяющее пилокарпин и эзерин, в офтальмологии.

По своему физиологическому действию ареколин близок к мускарину и ацетилхолину. Он снижает кровяное давление, усиливает слюноотделение, вызывает сокращение гладкой мускулатуры, а также уменьшение размеров зрачка. В малых дозах он возбуждает, а в больших — парализует центральную нервную систему. Наиболее сильное действие ареколин оказывает на пищеварительный канал — усиливает секрецию пищеварительных желез и вызывает сильную перистальтику кишечника. На последнем свойстве и основано применение ареколина в качестве слабительного и глистогонного в ветеринарной практике.

Высшая лечебная доза 0,5 — 1,5 мг. В больших количествах ареколин весьма токсичен.

В качестве антагониста при отравлениях ареколином применяется атропин.

Как и большинство алкалоидов, ареколин не дает характерных изменений в органах трупа отравленного. Поэтому судебнохимическое исследование в таких случаях приобретает важное значение. При подозрениях на отравление ареколином имеет значение судебнохимическое исследование органов желудочно-кишечного тракта и мозга.

В трупе ареколин способен сохраняться в течение некоторого времени. Р. М. Терниковой удавалось обнаружить 2 мг ареколина в 100 г органов через 3—3½ месяца.

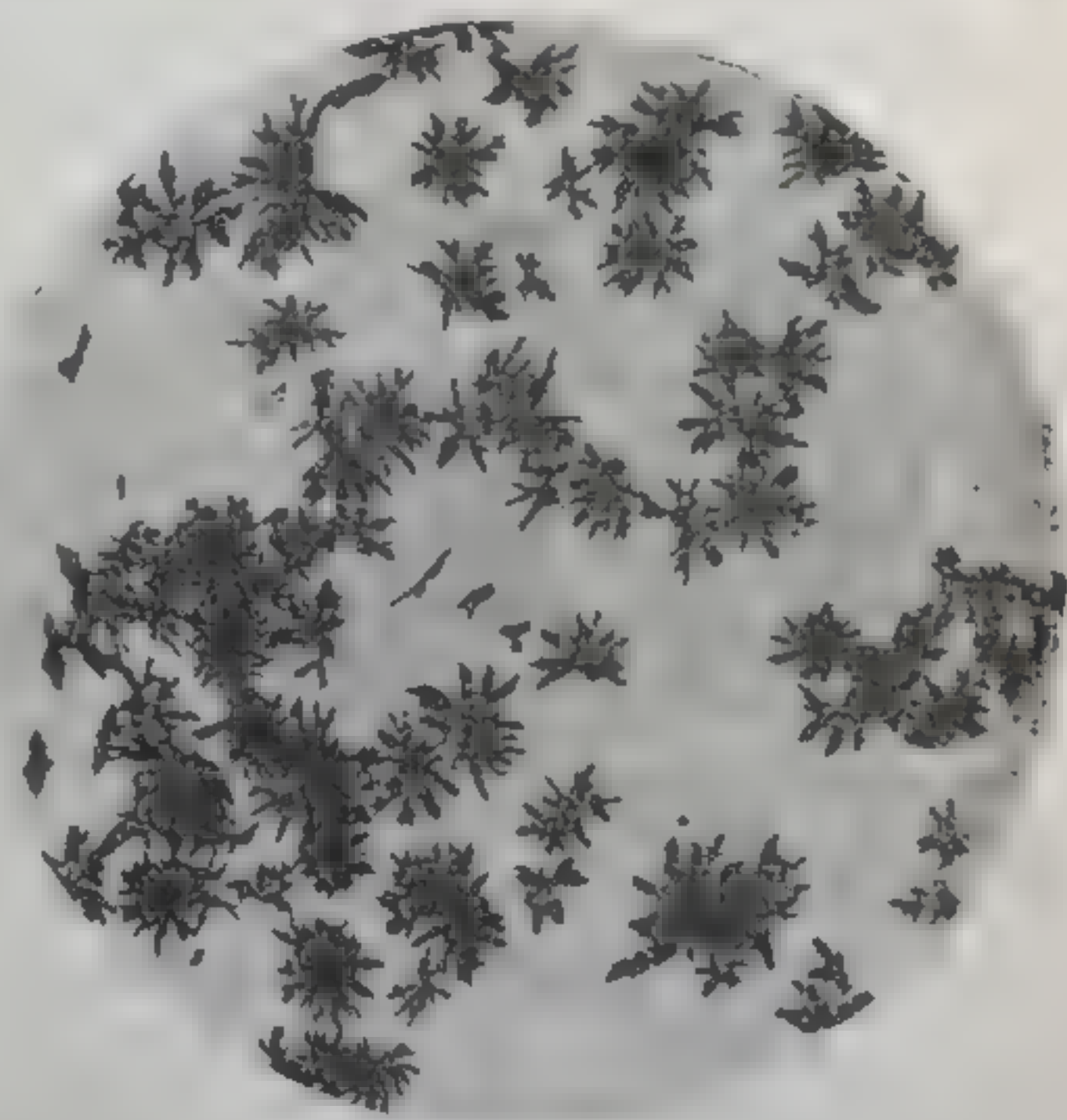
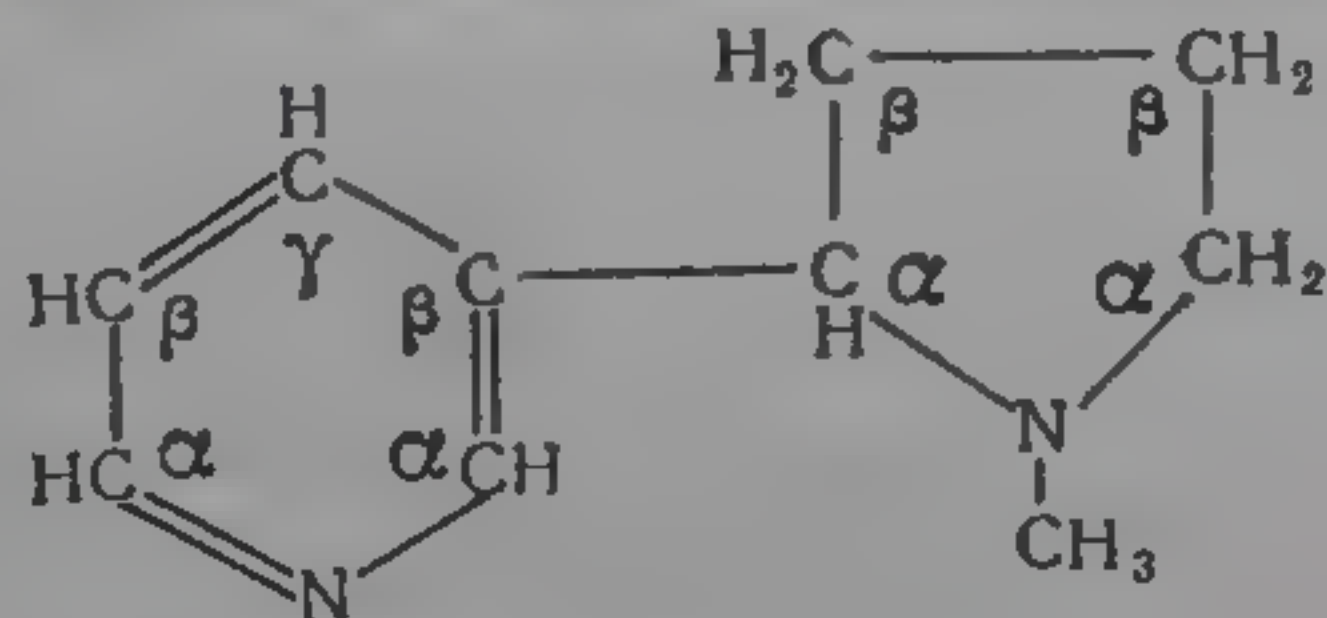


Рис. 28. Подвисмутат ареколина.

3. Никотин, или β-(N-метил-α-пирролидил)-пиридин (Nicotinum)



(Относится к бициклическим производным пиридина.

Никотин¹ — главный алкалоид различных видов табака: *Nicotiana glauca*, *Nicotiana rustica*, *Nicotiana tabacum*, *Nicotiana persica* и др. семейства Solanaceae. Кроме никотина, из табака выделены анабазин, норникотин, никотириин, миозмин, метиланабазин, анатабин, метиланатабин. Наличие некоторых из них А. П. Орехов подвергает сомнению².

Содержание никотина в табаке колеблется в пределах 0,6—8%, в среднем составляет около 4%. Токсикологический интерес представляет главным образом никотин.

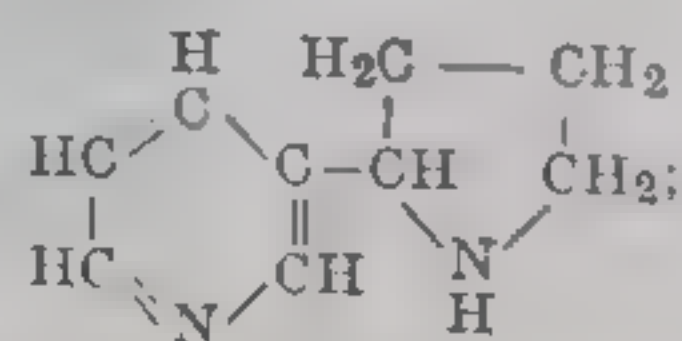
Никотин представляет собой бесцветную жидкость, почти не обладающую запахом. Температура кипения никотина 246,1° при 730,5 мм ртутного столба. Показатель преломления при 20° равен 1,5280; $[\alpha]_D = -169,3^\circ$; $d_4 = 1,0180$. Природный никотин — основание — вращает плоскость поляризации влево, соли никотина — вправо.

Никотин хорошо растворим в органических растворителях. В воде он при температуре до 60° и выше 210° растворяется во всех отношениях, тогда как в интервалах температуры от 60 до 210° растворимость его ограничена.

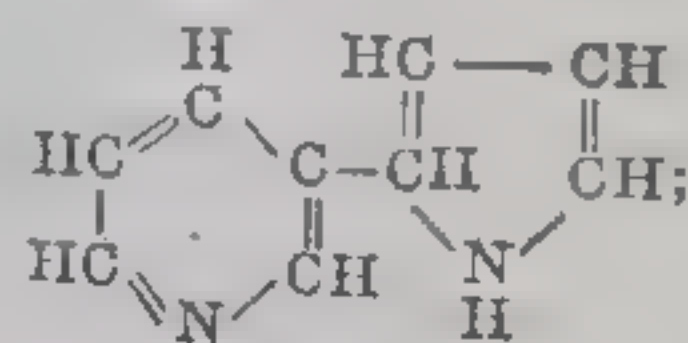
Водные растворы никотина как сильного двутретичного основания обладают сильно щелочной реакцией на лакмус. С кислотами никотин образует соли, многие из которых хорошо кристаллизуются. На воздухе он быстро осмоляется и при этом бурест. Одним из продуктов окисления никотина является никотириин. При энергичном окислении никотина, например, азотной кислотой, перманганатом калия, хромовой кислотой,

¹ Алкалоид назван никотином в честь француза Жака Нико, вырастившего в Европе в 1560 г. неизвестное до тех пор растение, семена которого Нико получили из Флоренции.

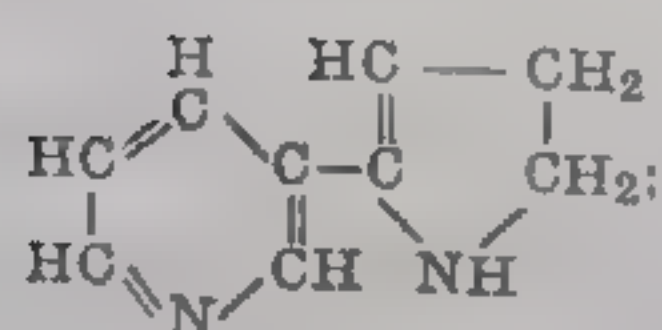
² Кроме никотина, из растений рода *Nicotiana* выделены:



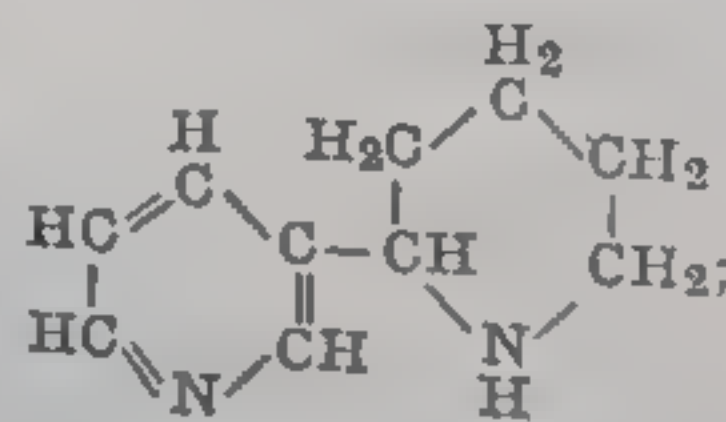
Норникотин



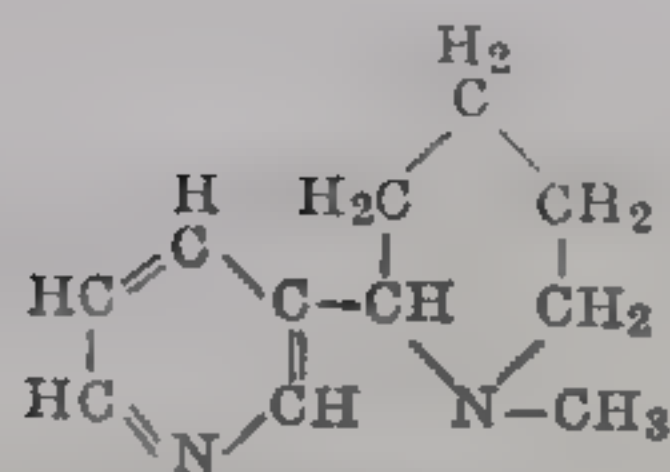
Никотириин



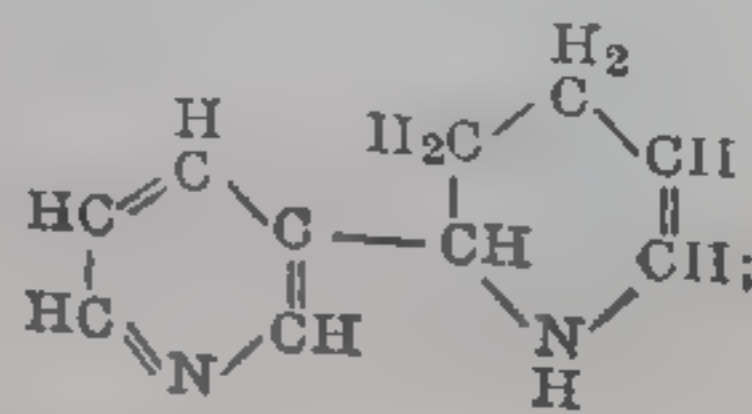
Миозмин



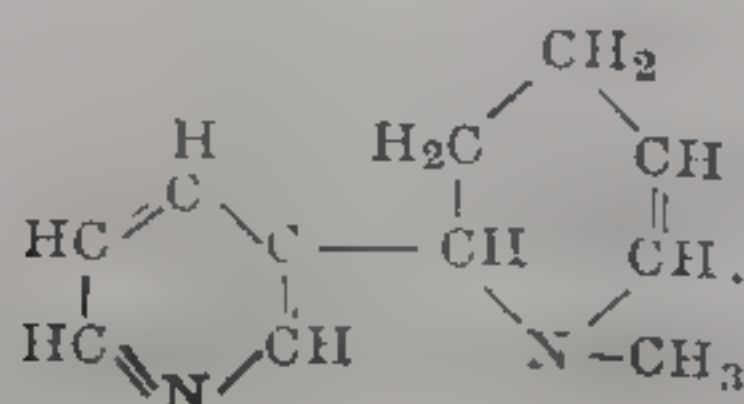
Анабазин



Метиланабазин

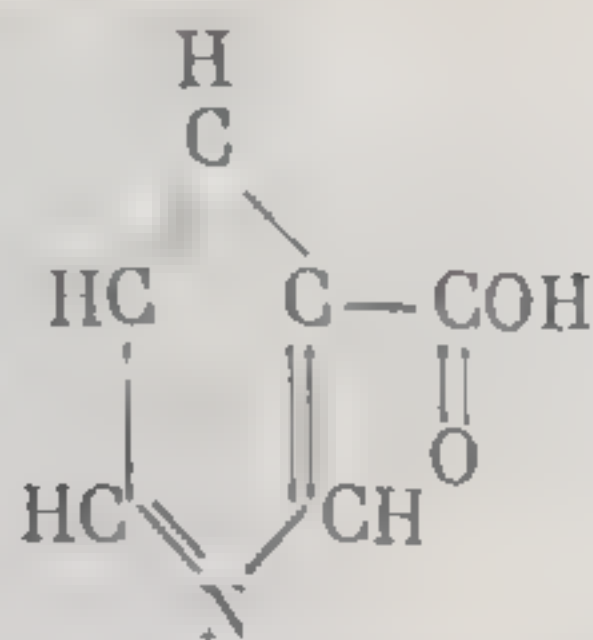


Анатабин



N-метиланатабин

получается никотиновая кислота:



С водяным паром никотин перегоняется без разложения. С водой он образует азеотропную смесь, перегоняющуюся при температуре 99,99°. Способность никотина перегоняться с водяным паром используется наряду с экстракцией водой из подщелоченных растворов при извлечении алкалоида из растения, а также при изолировании его из биоматериала животного происхождения при судебнохимических исследованиях. Процент отгоняющегося никотина зависит от количества его в перегонной колбе и является величиной более или менее постоянной. Добавление больших количеств хлорида натрия резко увеличивает количество отгоняемого никотина.

Никотин летуч. При выпаривании его растворов в эфире и петролейном эфире потерь его практически не обнаруживается, но при выпаривании спиртовых растворов потери достигают 28%.

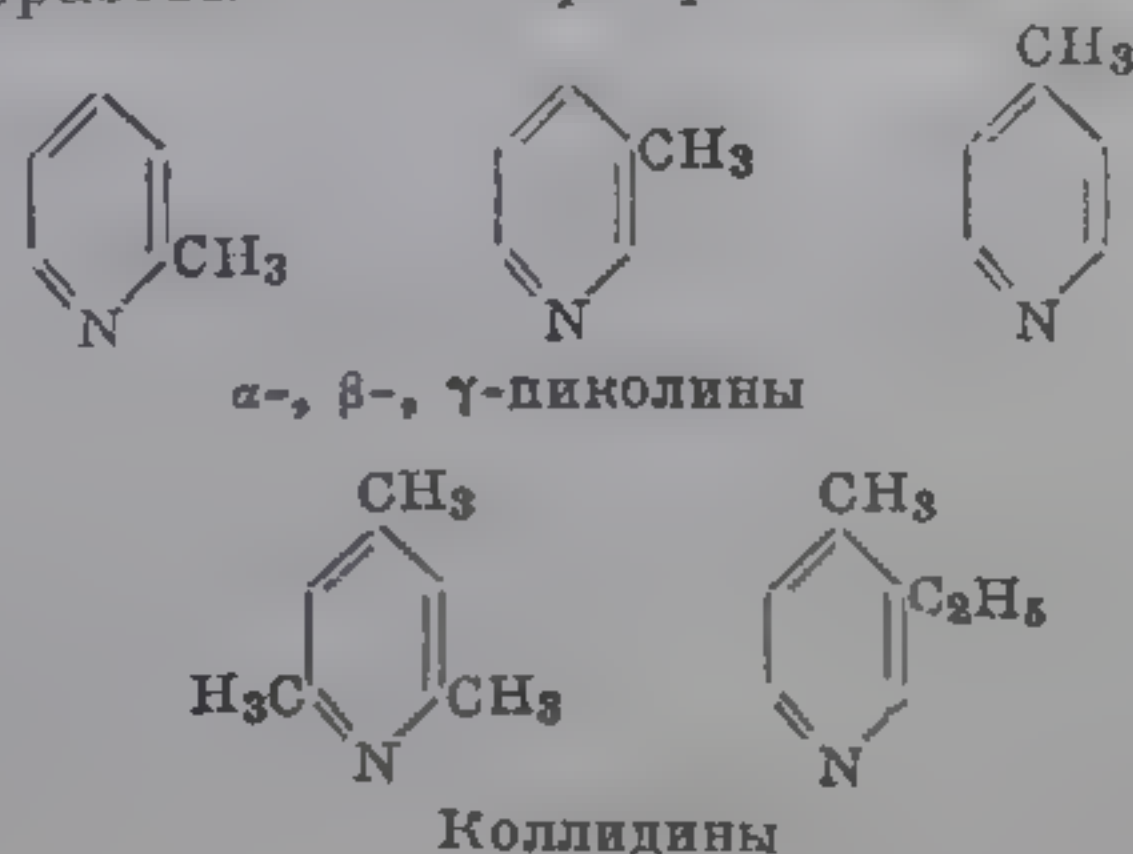
Никотин был впервые выделен Поссельтом Рейманом в 1828 г. Теннер (1893) окончательно установил формулу этого вещества. Первый синтез никотина осуществлен Пикте, а затем — Шпетом.

При судебнохимических исследованиях на наличие никотина применяется преимущественно изолирование подкисленным спиртом по общему ходу анализа или изолирование подкисленной водой. Имели место также попытки применить изолирование перегонкой с водяным паром¹.

При перегонке с водяным паром объект исследования сильно подщелачивают бикарбонатом натрия и насыщают хлоридом натрия. Дистиллят собирают в 5% раствор соляной кислоты и для очистки повторно извлекают малыми порциями хлороформа. Водную жидкость затем обрабатывают водным аммиаком до щелочной по фенолфталеину реакции и вновь повторно извлекают хлороформом. Хлороформные вытяжки из щелочного раствора исследуют на содержание в них никотина. В 100 г биоматериала удается этим методом обнаружить до 0,1 мг алкалоида (А. Ф. Рубцов). Метод применим только к свежему трупному материалу. Загнивший материал (по опытам А. Ф. Рубцова, даже при хранении в течение 48 часов при комнатной температуре) в отдельных случаях способен давать микрокристаллическую реакцию, применяемую для обнаружения никотина².

¹ Л. В. З е л я х. Лабораторная практика, 1932, № 9, стр. 21—23.

² Не исключена возможность, что положительный результат реакции обусловлен пиколинами, коллидинами и другими летучими соединениями, содержащими ядро пиридина и могущими образовываться при разложении белковых веществ.



Изолирование никотина подкисленным спиртом и подкисленной водой производят по обычной методике, но, учитывая летучесть никотина, при упаривании спиртовых и спиртоводных растворов применяют вакуум.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е н и к о т и н а . 1. Из качественных реакций на никотин для судебнохимических целей прежде всего необходимо отметить отношение этого вещества к общеалкалоидным реактивам (табл. 9).

Т а б л и ц а

Отношение никотина к общеалкалоидным реактивам

№ п/п	Название реактива	Открыва- емый минимум в γ	Предельное разбавление	Характер осадка
1	Раствор BiJ_3 в KJ . .	1,0	1 : 40 000	Характерный кристаллический осадок
2	Фосфорномолибденовая кислота	1,0	1 : 40 000	Аморфный осадок
3	Фосфорновольфрамовая кислота	0,08	1 : 500 000	» »
4	Кремнефосфорновольфрамовая кислота . .	0,08	1 : 500 000	» »
5	Раствор HgJ_2 в KJ . .	3,0	1 : 15 000	Кристаллический осадок
6	Раствор CdJ_2 в KJ в присутствии H_2SO_4 .	4,0	1 : 10 000	» »
7	Раствор HAuCl_4	4,0	1 : 10 000	» »
8	Раствор H_2PtCl_6 в присутствии NaJ	4,0	1 : 10 000	» »
9	Раствор HgCl_2	40	1 : 100 000	» »
10	Раствор J_2 в KJ	40	1 : 1 000	Аморфный осадок
11	Раствор танина	80	1 : 500	» »
12	Пикриновая кислота . .	40	1 : 1 000	Характерный кристаллический осадок
13	Пикролоновая кислота	400	1 : 100	Кристаллический осадок

Из так называемых общих алкалоидных реактивов характерный кристаллический осадок с никотином дает раствор BiJ_3 в KJ . Осадок оранжево-красного цвета. Кристаллы имеют форму ромба. Характерны сростки кристаллов, напоминающие по своему виду летящих птиц или букву X (рис. 29). При меньших концентрациях образуются иголки, раздвоенные на концах, и сростки в виде буквы K. Чувствительность реакции 1 γ при предельном разбавлении 1 : 40 000 (М. Д. Швайкова).

Ю. А. Горный¹ для доказательства наличия никотина предлагает использовать его летучесть. Для этого исследуемую каплю (остаток после удаления хлороформа из щелочного раствора) помещают на предметное стекло, туда помещают и газовую камеру. Сверху газовую камеру закрывают предметным стеклом, на нижней поверхности которого нанесена капля раствора. Нижнее стекло нагревают. В результате летучести никотина и поглощения его всячей каплей реактива на верхнем стекле получается кристаллический осадок йодвисмутата никотина. При рассмотрении осадка под микроскопом удается наблюдать сростки кристаллов, напоминающие по своему внешнему виду букву K или летящих птиц. Реакция обнаружения никотина в виде его йодвисмутата является в данное

¹ Фармация, 1939, № 2—3, стр. 19—21.

время лучшей для целей судебной химии, а также применяется при исследовании воздуха табачных фабрик¹.

2. Надежных реакций окрашивания никотина не разработано, а если они и приводятся в литературе, то являются реакциями не на никотин, а на продукты его превращений. Таковы, например, реакции на пиридиновый цикл с бромцианом и бромроданом². К условиям судебнохимического анализа применить эти реакции не удалось, несмотря на их высокую чувствительность.

Фармакологическое испытание никотина. Так как химические реакции, применяемые в судебной химии, не являются достаточно характерными, большое значение имеет фармакологическое испытание; необходимо, чтобы это испытание производил специалист-фармаколог. При испытании очищенный раствор наносят на спинку лягушки — при отравлении никотином лягушка принимает характерную позу (рис. 30).

Токсикологическое значение никотина. Никотин, его сернокислая соль, настой из табачных листьев и препарат никотина с серой или каким-либо другим порошком (никодуст) имеют большое значение как контактные инсектициды и применяются в сельском хозяйстве в качестве инсектофунгицидов. Никотин применяется также в ветеринарии при лечении чесотки и других паразитарных заболеваний кожи. Имеются указания на антибактериальное действие никотина.

В медицинской практике никотин (а также анабазин) в силу своей токсичности не применяется, но имеет большое практическое значение как основной источник получения никотиновой кислоты и ее производных.

Рис. 30. Лягушка, отравленная никотином.

как основной источник получения никотиновой кислоты и ее производных.

Отравления никотином возможны как криминальные, так и случайные. На производстве имеют место отравления при вдыхании воздуха, содержащего табачную пыль, махорочную пыль, свободный никотин (особенно при производстве и сушке табака), а также через кожу, при работе с растворами никотина или табачными настоями. В литературе имеют



Рис. 29. Подвисмутат никотина.



Рис. 30. Лягушка, отравленная никотином.

¹ А. И. Бурштейн и И. М. Коренман. Журнал прикладной химии, 1940, т. XIII, № 10, стр. 1525—1528.

² А. А. Шмук и А. С. Бороздина. Журнал прикладной химии, 1940, т. XIII, № 5, стр. 776—782.

место указания на смертельные отравления никотином при опрыскивании растений.

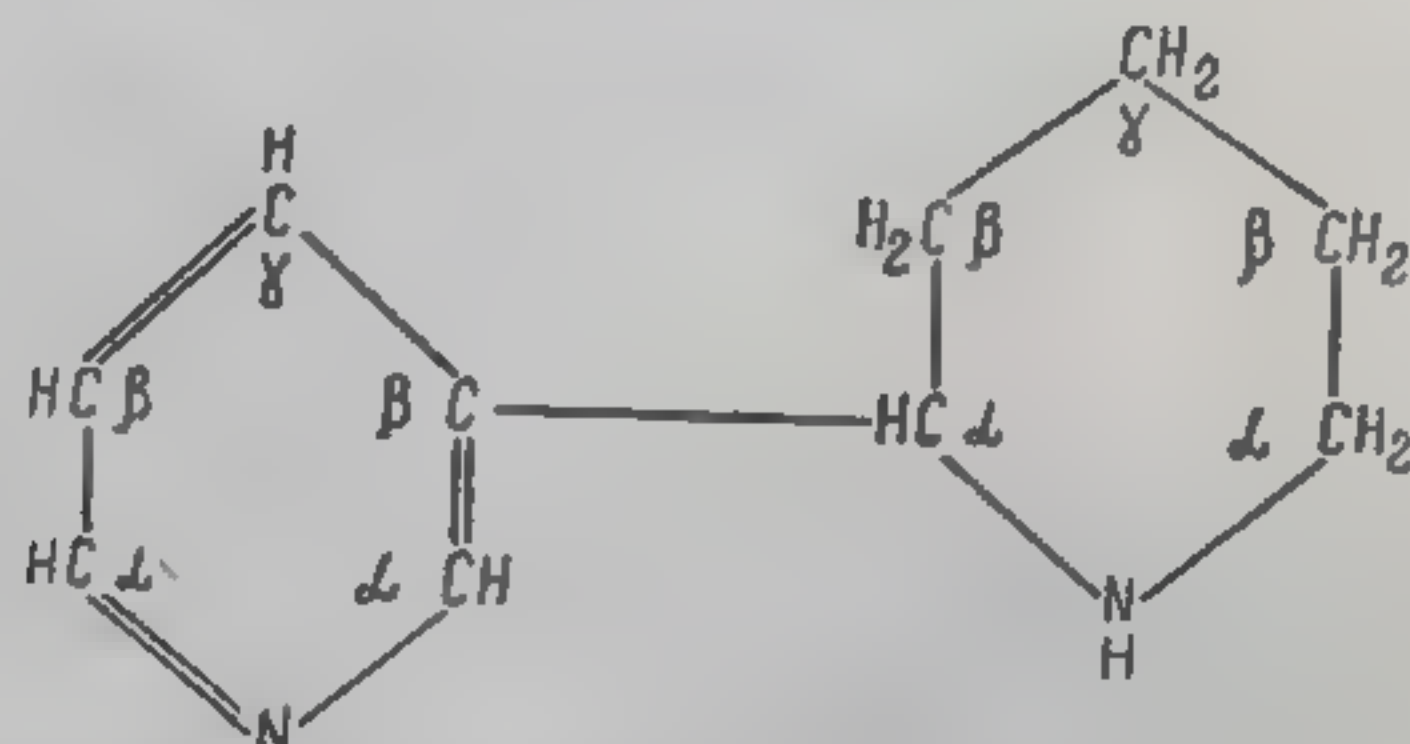
Никотин является нервным ядом и действует в первую очередь на промежуточные ганглии вегетативной нервной системы сначала возбуждая, а затем парализуя их. Он обладает также некоторым местным раздражающим действием. В случаях острого отравления никотином наблюдаются: головная боль, головокружение, слабость, рвота, понос, сердцебиение или замедление пульса, затрудненное дыхание, слюпотечение, судороги зрачков, охлаждение конечностей. В еще более тяжелых случаях — бессознательное состояние, тяжелая одышка, судороги. Смерть наступает от паралича дыхания и сердца.

Смертельная доза никотина, по данным различных авторов, составляет от 0,01 до 0,08 г.

Предельная концентрация табачной пыли в воздухе производственных помещений по ГОСТ 1924—27 равняется 0,003 мг/л. Отравления при курении у непривычного к табаку человека может наступить при приеме 1—4 мг никотина (2 папиросы).

Из организма никотин выделяется мочой, легкими, частично потовыми и слюнными железами. Патологоанатомическая картина при отравлениях никотином не характерна. В органах отравленного никотин сохраняется довольно долго.

4. Анабазин, или α -пиперидил- β -пиридин (Anabasinum)



Так же как и никотин, анабазин относится к бициклическим производным с неконденсированными ядрами пиридина и пиперидина.

В небольших количествах анабазин содержится в табаке и является главным алкалоидом растения *Anabasis aphylla* L. семейства Chenopodeaceae (мареновых), широко произрастающего в солончаковых глинистых степях и полупустынях Средней Азии, Казахской ССР и Закавказья. *Anabasis aphylla* богата алкалоидами. Кроме анабазина, главного алкалоида, открытого в 1929 г. А. П. Ореховым, в растении имеются еще алкалоиды: лупинин $C_{19}H_{19}ON$, афиллин — $C_{15}H_{24}ON$, аффилидин $C_{15}H_{22}ON_2$ и др. Алкалоиды связаны в нем со щавелевой кислотой.

Общее содержание алкалоидов в растении 2—5%. При этом в мелких, зеленых, членистых побегах содержится 2,53%, в толстых зеленых ветвях 0,37%, в одревесневших многолетних ветвях 0,17%.

Строение анабазина установлено А. П. Ореховым и Г. П. Меньшиковым в 1931 г. Синтез осуществлен Г. П. Меньшиковым и А. А. Григоровичем в 1936 г. Одновременно этот синтез осуществил в Вене Э. Шпет. Расщепление рацемического анабазина на оптически активные формы удалось провести путем циклизации солей с оптически активной динитродифеновой кислотой.

Анабазин, выделенный из растения, представляет собой бесцветную, маслянистую жидкость с температурой кипения 281° (при 750 мм ртутного столба), удельный

вес при 20° равен 1,0455; $[\alpha]_D^{20} = +82,2^\circ$. Анабазин вращает плоскость поляризации влево, а соли его — вправо.

Являясь изомером никотина, анабазин очень напоминает его по своим свойствам. Он хорошо растворяется в воде и в большинстве органических растворителей. Водные растворы анабазина, как вторично-третичного основания, обладают сильно щелочной реакцией по лакмусу. С водяным паром анабазин перегоняется без разложения.

С кислотами анабазин дает соли, часто хорошо кристаллизующиеся, как диникрат с температурой плавления 200—205°, диникролонат с температурой плавления 235—237° и флуоросиликат $C_{10}H_{14}N_2 \cdot H_2SiF_6 \cdot H_2O$ с температурой плавления 239° (с разложением).

Как вторичное основание анабазин реагирует с HNO_2 и дает с ним нитрозамин. Это свойство алкалоида положено в основу метода определения анабазина и никотина при их совместном присутствии¹.

Изолирование анабазина из биоматериала при судебнохимических исследованиях производится извлечением подкисленной водой, а затем органическим растворителем из щелочной среды или подкисленным спиртом по общему ходу анализа. Отгонку спирта, исходя из летучести анабазина, производят в вакууме.

Качественное обнаружение анабазина. С общеалкалоидными реактивами анабазин дает либо аморфные, либо кристаллические осадки. Наиболее характерным из них является раствор BiI_3 в KJ , дающий с анабазином микроскопический осадок, состоящий из красно-оранжевых кристаллов в виде ромба и параллелограмма (рис. 31). Чувствительность реакции 0,001 мг при предельном разбавлении 1 : 40 000². Кристаллические осадки иного вида дают пиридин, хинолин, хлоргидрат морфина, хлоргидрат и сульфат атропина и гидрастинин. На границе чувствительности похожие кристаллы (отдельные в форме ромба) дают конинин, ареколин и никотин. Однако сростки йодвисмутатов всех этих алкалоидов различны.

Для получения микрокристаллов очень маленькую каплю остатка после удаления хлороформа из щелочного раствора помещают при помощи оплавленной стеклянной палочки на предметное стекло и смешивают с каплей раствора BiI_3 в KJ . Через 35—40 минут кристаллы наблюдают под микроскопом. Во избежание высыхания препарата применяют влажную камеру — эксикатор с небольшим количеством воды на дне его.

Реакция образования йодвисмута анабазина до настоящего времени является одной из лучших для судебнохимического анализа. Она применима и в других видах анализа³.

Предложен ряд других микрокристаллических реакций для обнаружения анабазина⁴, не нашедших пока практического применения в судебнохимическом анализе вследствие малой чувствительности или неспецифичности их. Надежных реакций окрашивания, пригодных для судебнохимических целей, до настоящего времени не разработано.

Токсикологическое значение анабазина. Анабазин не применяется в медицинской практике вследствие своей высокой токсичности, но, как и никотин, имеет большое значение в качестве источника для получения никотиновой кислоты и ее производных. Изредка

¹ А. А. Шмук и А. А. Бороздина. Журнал химической промышленности, 1939, т. XII, № 10, стр. 1582—1585.

² М. Д. Швайкова. Фармакология и токсикология, 1938, № 3, стр. 10—17.

³ Гигиена и санитария, 1945, № 6, стр. 20—23.

⁴ М. Г. Фукс. Журнал прикладной химии, 1946, № 1, стр. 102—104.

анабазин, особенно в сочетании с кофеином, рекомендовался для внутримышечного введения по 0,01 г для тонизирования дыхательного центра.

Широкое применение нашел анабазин в качестве инсектицида. В настоящее время сумма алкалоидов из *Anabasis arhylla* в виде сульфата анабазина в смеси с хозяйственным мылом (0,1—0,3% препарата и 0,4—0,8% мыла), а также в виде анабадуста (5—7 г сульфата анабазина) и 93—95 ч. извести-пушонки, тонко измельченного мела или пылевидного лесса применяется для уничтожения насекомых — вредителей культур в зер-

новом хозяйстве, в хлопководстве, садоводстве, виноградарстве и других отраслях сельского хозяйства¹. Препараты анабазина заменили и вытеснили никотин, так как по своему действию на насекомых (тли, травяные вши и т. п.) он превосходит никотин. Его также применяют в ветеринарии для лечения вшивости и стригущего лишая, от чесотки и личинок мух у животных, для чего производят обмывание кожи 2—3% раствором сульфата анабазина.

По своему физиологическому действию анабазин сходен с никотином; он легко всасывается через кожу и слизистые оболочки, сначала возбуждает, а потом парализует окончания преган-

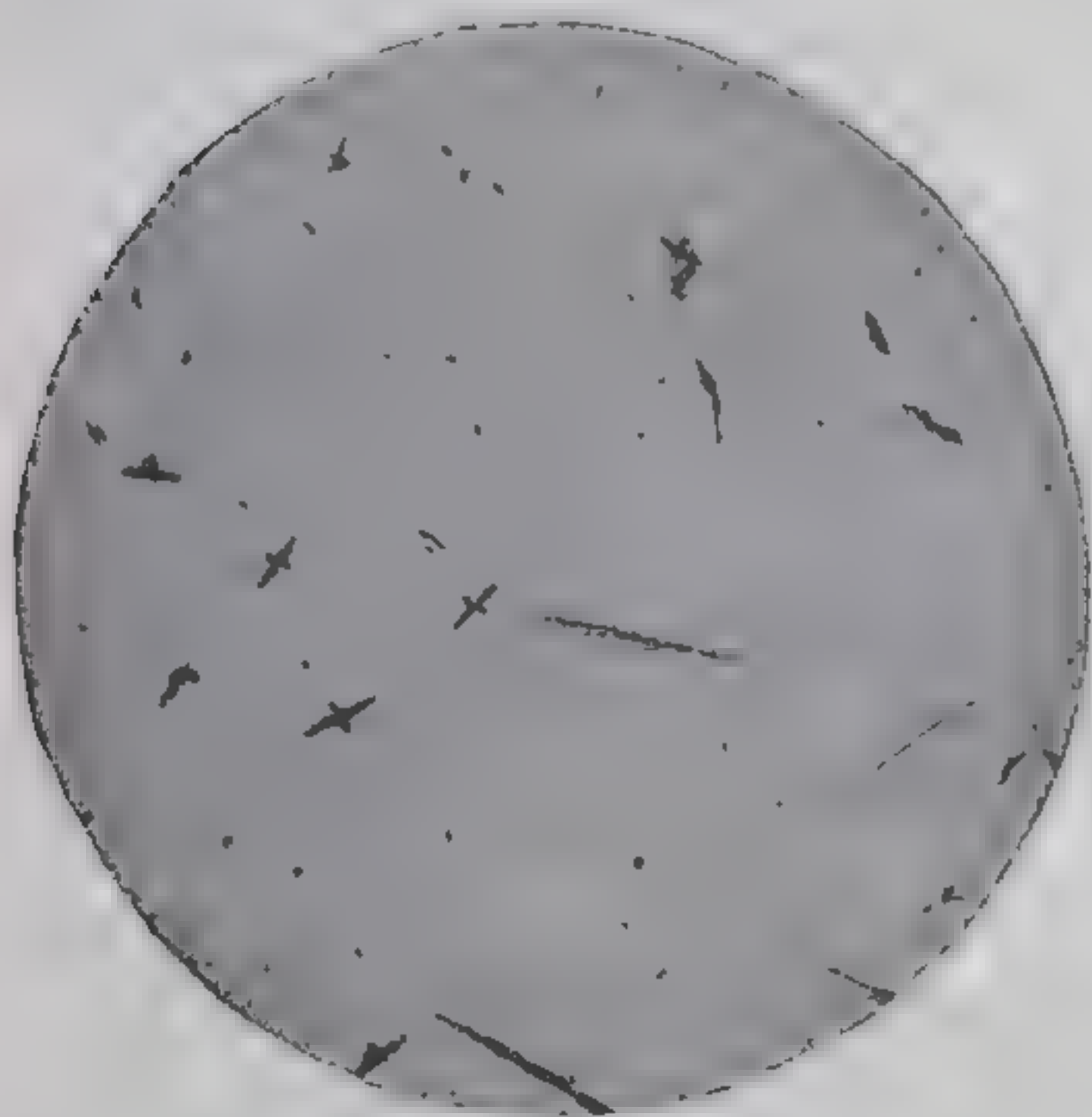


Рис. 31. Подвисмутат анабазина.

глионарных волокон вегетативной нервной системы, учащает дыхание, повышает кровяное давление. Отравления анабазином выражаются в наступлении поносов, желтухе, выпадении волос.

Вследствие широкого применения анабазина имели место случайные отравления им с последующим обращением для исследования в судебно-химические лаборатории. При поедании кустарника анабазиса (местное название «ит-сигек» — собачья моча) приплым скотом (местный скот не поедает зеленых частей растения) он погибает очень быстро.

В литературе описан также ряд случаев отравлений людей². В Государственном научно-исследовательском институте судебной медицины Министерства здравоохранения СССР зарегистрирован случай отравления со смертельным исходом 6 детей, поевших вместо меда смесь анабазина с хозяйственным мылом. Анабазин выделяется из организма почками.

Патологоанатомическая картина при отравлении анабазином не характерна, и судебнохимическое исследование при доказательстве отравления приобретает важное значение.

§ 4. АЛКАЛОИДЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ ТРОПАНА

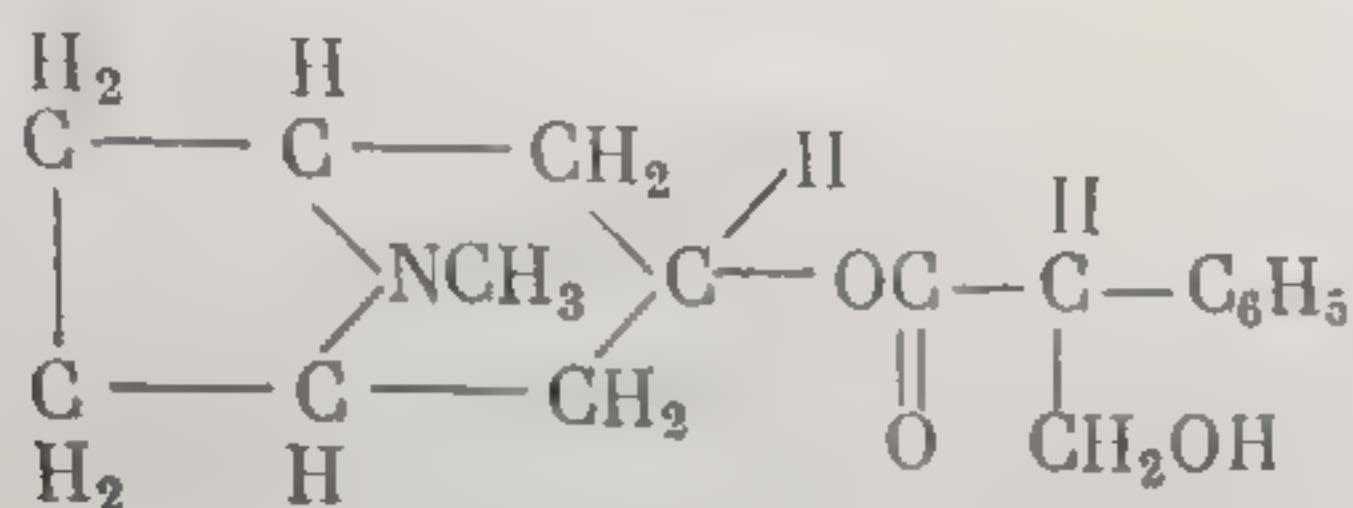
Наибольший токсикологический и судебнохимический интерес из этого класса алкалоидов представляют атропин, кокаин и скополамин, встречающиеся в растениях семейства Solanaceae (пасленовых) и Erythroxylaceae (эритроксилоновых). Эти алкалоиды, в основе строения которых лежит бициклическая система из 2 конденсированных колец пирролидина

¹ П. С. Массажетов. Труды ВИЛАР, 1950, стр. 257—310.

² Р. С. Балясный, А. Д. Старчевская и Е. М. Шлосберг. Лабораторная практика, 1941, № 1, стр. 24—26. С. К. Чинной. Гигиена и санитария, 1947, № 3, 50—52. Е. А. Каргополов. Некоторые ядовитые растения Казахстана и их токсические свойства. Алма-Ата, 1950.

и пиперидина, разделяются на две подгруппы: производные тропана (атропин, гиосциамин, скополамин) и производные экгопина (кокаин, тропакокаин).

1. Атропин и гиосциамин (Atropinum и Hyoscyaminum)



В химическом отношении атропин является сложным эфиром спирта тропина и троповой (α -фенил- β -оксипропионовой) кислоты. Атропин впервые выделен почти одновременно Мейном и Гейгером и Гессе в 1833 г. из корня красавки (*Atropa belladonna* L.), содержащего от 0,5 до 1,32% алкалоидов.

Гиосциамин является стереоизомером атропина. Выделен в 1833 г. из белены (*Hyoscyamus niger*) Гейгером и Гессе. Затем был найден в разных видах *Hyoscyamus*, *Datura* (*D. abrogea*, *D. stramonium* L. и др. *Scopolia*, *Mandragora* и *Duboisia*. Гиосциамин является главным алкалоидом семейства *Solanaceae*. Под влиянием щелочей на спиртовой раствор или при нагревании до 110° гиосциамин легко переходит в атропин. Полагают, что в растениях содержится именно гиосциамин, который потом в процессе обработки превращается в атропин. Так как медицинское применение имеет только атропин, то алкалоид, выделяемый из растительного сырья в производственных масштабах, целиком подвергают рацемации путем нагревания с небольшим количеством щелочи.

Главным источником гиосциамин и атропина в СССР является корень скополии кавказской (*Scopolia carniolica*), содержащий 0,5—0,6% алкалоидов, из них на долю гиосциамин приходится 0,4—0,5%, скополамина — 0,08%.

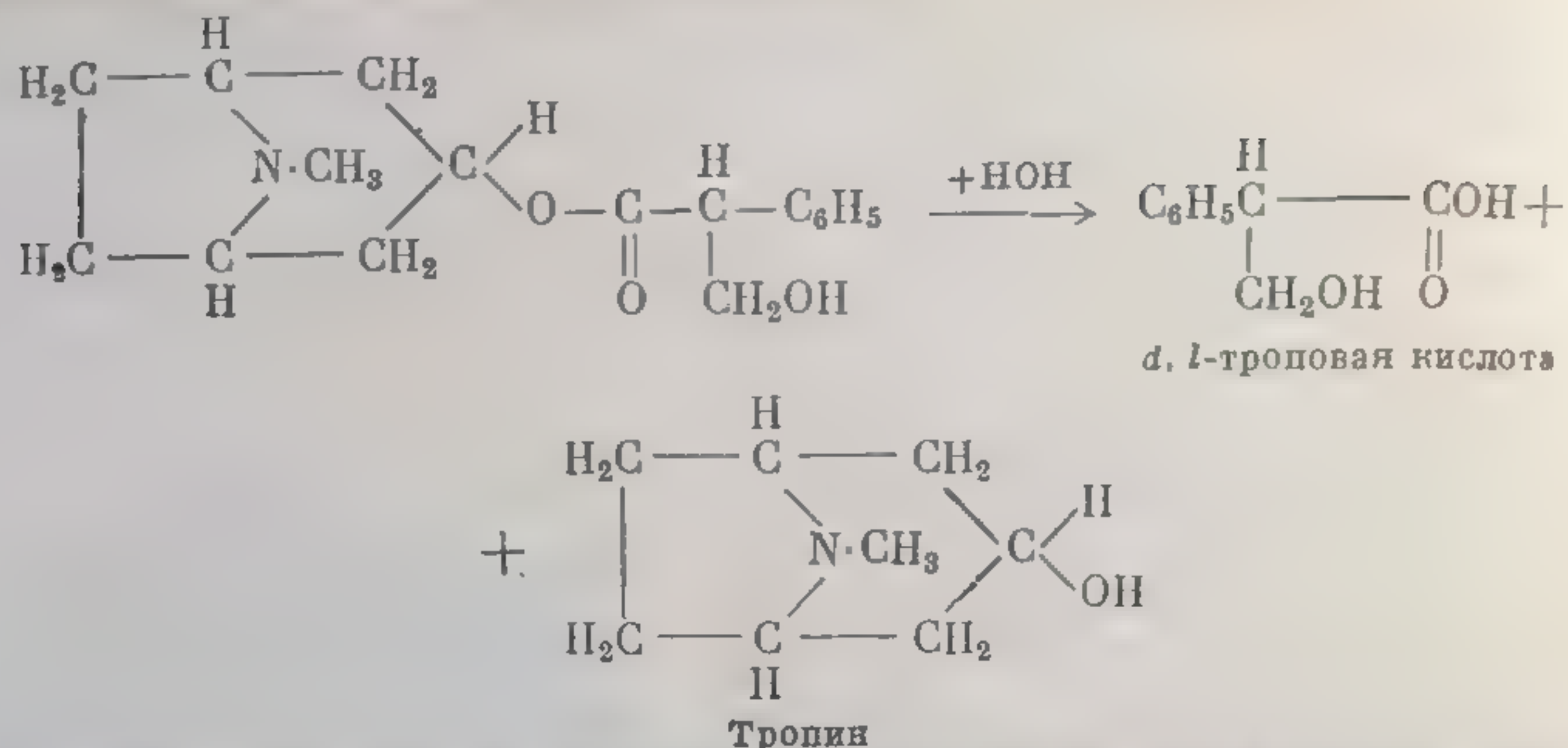
Атропин-основание, полученный при кристаллизации из спирта или хлороформа, представляет собой бесцветные призматические кристаллы с температурой плавления 115—116°. Оптически неактивен, в воде растворяется трудно (в 600 ч. холодной и 60 ч. кипящей воды); растворим в 60 ч. эфира, легко — в спирте, бензине, амиловом спирте. Хорошо растворяется в подкисленной воде. Водные растворы атропина-основания обладают щелочной реакцией на лакмус. Большинство солей атропина не кристаллизуется. Кристаллической солью атропина является его сульфат.

Гиосциамин из спирта кристаллизуется в виде игл. В воде растворяется несколько лучше, чем атропин, в бензине и эфире растворяется труднее. Водные растворы гиосциамин обладают щелочной реакцией на лакмус. Температура плавления 109,5°, $[\alpha]_D^{20} = +20,75^\circ$. Вращает плоскость поляризации влево. Гиосциамин легко растворяется в кислотах, давая соли, которые большей частью не кристаллизуются. Соли алкалоида растворяются в воде и спирте, но не растворяются в органических растворителях.

По химическим свойствам атропин и гиосциамин не отличаются друг от друга.

Изолирование атропина при судебнохимических исследованиях производится обычно либо подкисленным спиртом, либо подкисленной водой с максимальным соблюдением предосторожностей (температура, pH среды) во избежание потери алкалоида (как правило, следов его) вследствие

гидролиза, который идет по уравнению:



В общем ходе судебнохимического анализа атропин изолируется только из щелочного раствора.

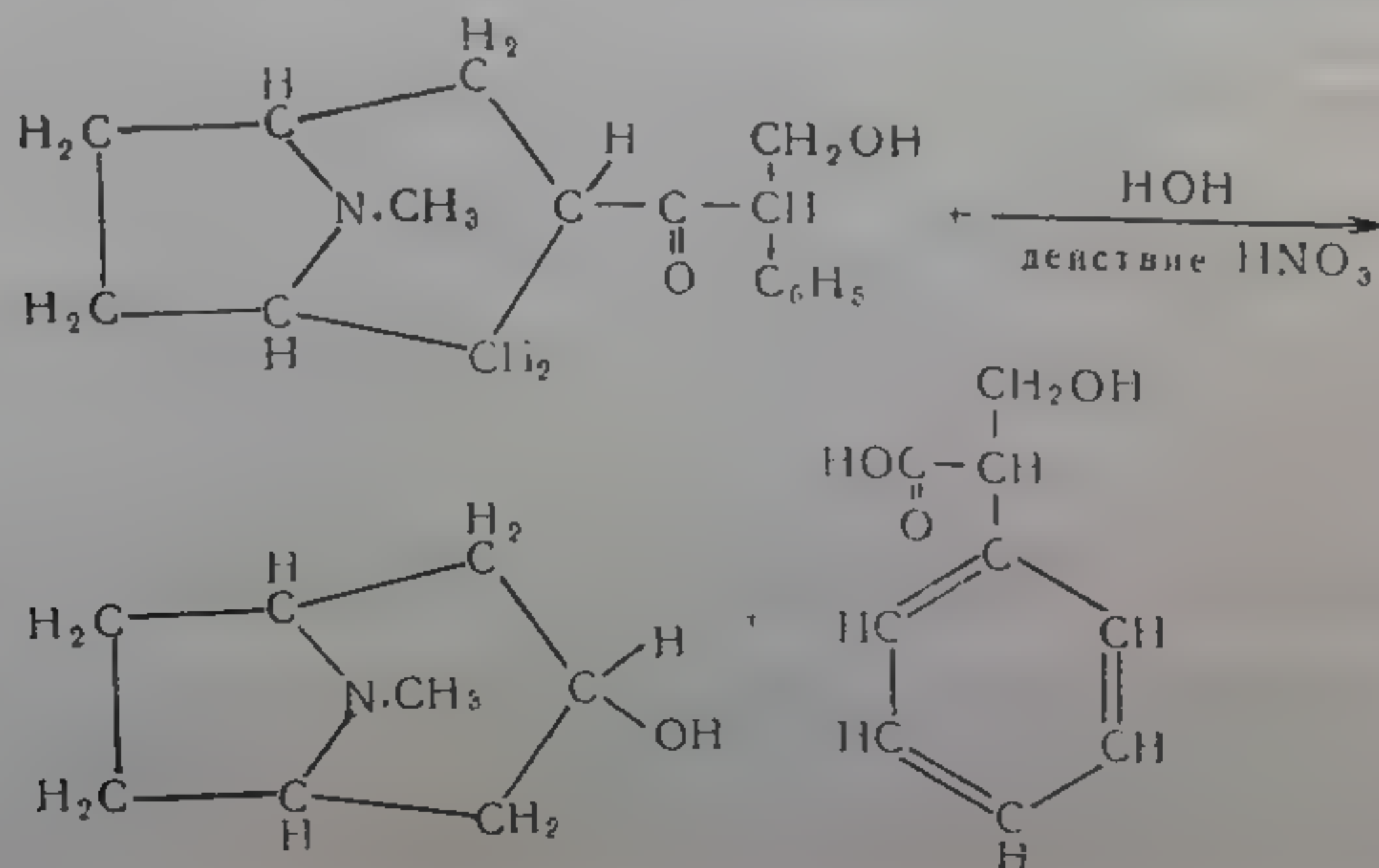
Качественное обнаружение атропина. 1. С общеалкалоидными реактивами атропин в присутствии 1% соляной кислоты дает аморфные осадки с растворами йода в йодиде калия (1 : 8000), йодида ртути в йодиде калия (1 : 4000 — 1 : 5000), фосфорномолибденовой (1 : 4000) и фосфорновольфрамовой кислот (1 : 1000). Кристаллические осадки с атропином дают растворы йодида висмута в йодиде калия (1 : 4000) и пикриновая кислота (1 : 200).

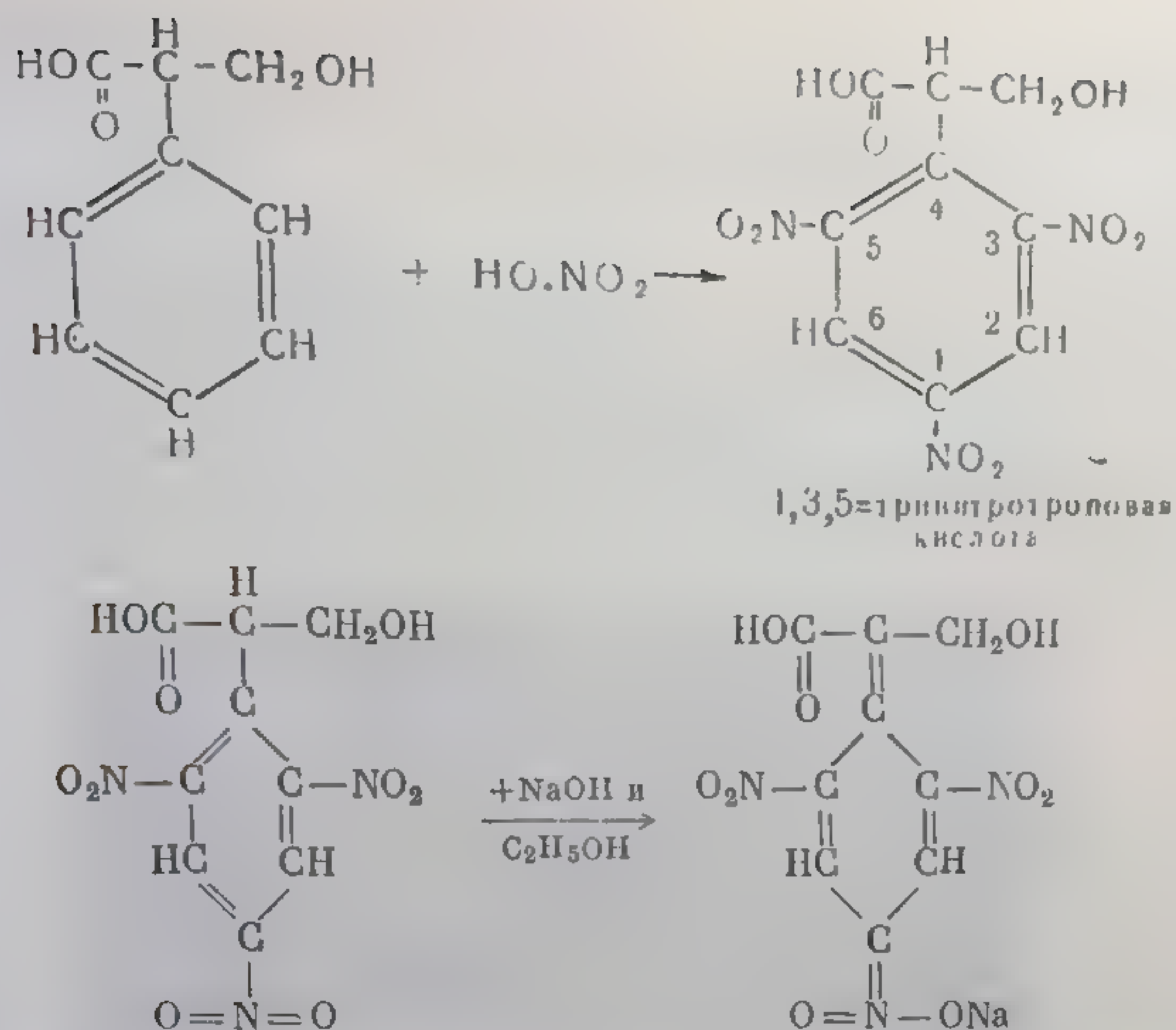
2. В качестве частной реакции обнаружения атропина применяется реакция Витали-Морена, основанная на нитровании троповой кислоты — одного из продуктов омыления атропина, и обнаружении полученных полинитропроизводных.

Реакцию проводят следующим образом: остаток по удалении хлороформа после извлечения из щелочного раствора в фарфоровой чашке обрабатывают 2—3 раза несколькими каплями концентрированной азотной кислоты и осторожно выпаривают на водяной бане досуха. На сухой остаток наносят 1—2 капли свежеприготовленного 10% раствора едкого кали (или патра) в спирте — при наличии атропина появляется фиолетовое окрашивание.

По другому способу проведения реакции остаток по испарении азотной кислоты растворяют в 0,2—0,5 мл ацетона и вносят 1—2 капли спиртового раствора щелочи. Окраска в этом случае получается более стойкой.

Чувствительность реакции 1 γ (Гадамер). Механизм реакции:

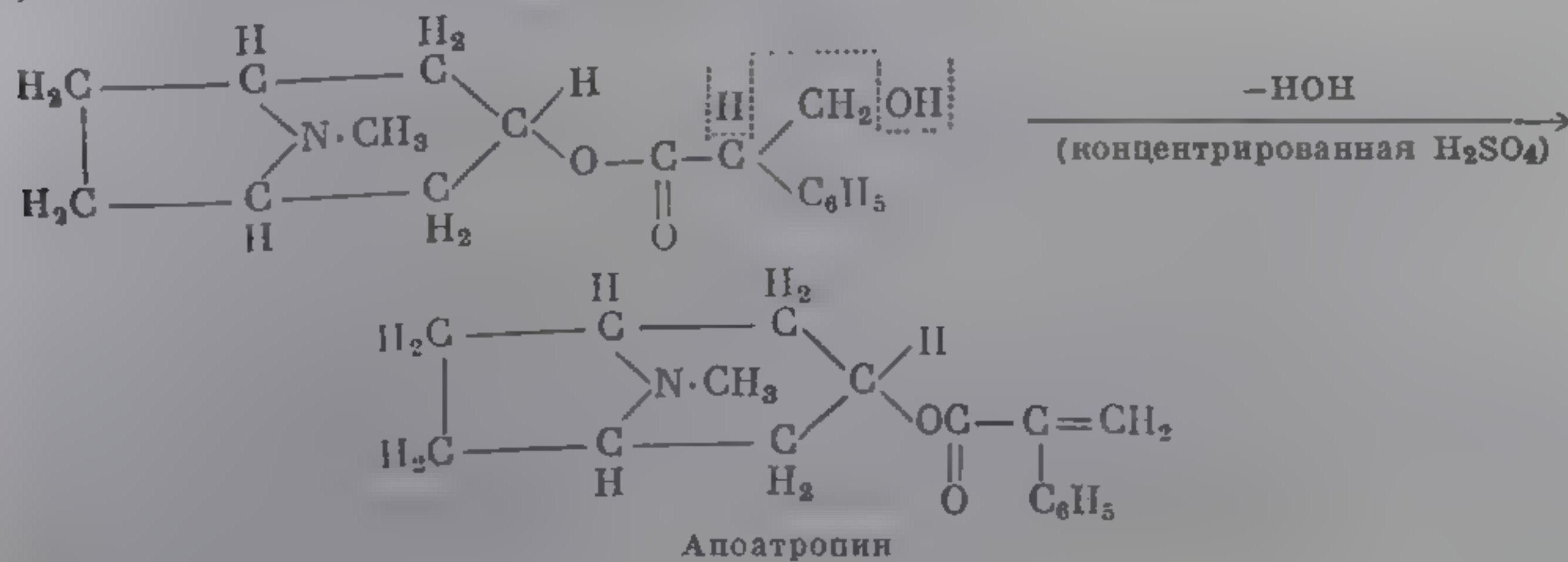




Не исключена возможность, что часть молекулы атроповой кислоты $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{H})-\text{CH}_2\text{OH}$ в процессе обработки азотной кислотой также под-

вергается каким-либо превращениям — дскарбоксилированию, окислению и др. Реакция Витали-Морена не является специфичной для атропина. Такой же результат получается с гиосциаминном, скополамином, а также с вератрином, стрихнином, апоморфином и рядом других азотсодержащих соединений, имеющих в своей структуре бензольное кольцо. Правда, при стрихнине, апоморфине и вератрине фиолетовая окраска исчезает быстрее и имеет несколько иной оттенок. Поэтому при отрицательном результате реакции можно говорить о ненахождении атропина, при положительном же результате приходится заботиться о подтверждении нахождения атропина каким-либо другим способом.

3. При наличии сравнительно большого количества вещества (например, при исследовании остатков лекарственных препаратов) 0,1 г препарата сплавляют до появления белых паров, добавляют 1,5 мл серной кислоты, нагревают до образования бурой жидкости и осторожно приливают 2 мл воды. Ощущается характерный приятный запах фенилуксусного эфира. Если к горячей смеси добавить кристаллик перманганата калия, то появляется запах горького миндаля.



Приведенные химические реакции качественного обнаружения не специфичны для атропина, поэтому возникает необходимость в подтверждении результатов химического исследования фармакологическим испытанием.

Фармакологическое испытание. Обычно для этого при судебнохимическом анализе применяется фармакологическое испытание части остатка после извлечения из щелочного раствора на глаз животного — кошки, белой мыши. Для этого часть остатка растворяют в 2—3 каплях 1% соляной кислоты и полученный раствор испаряют на часовом стекле без нагревания.

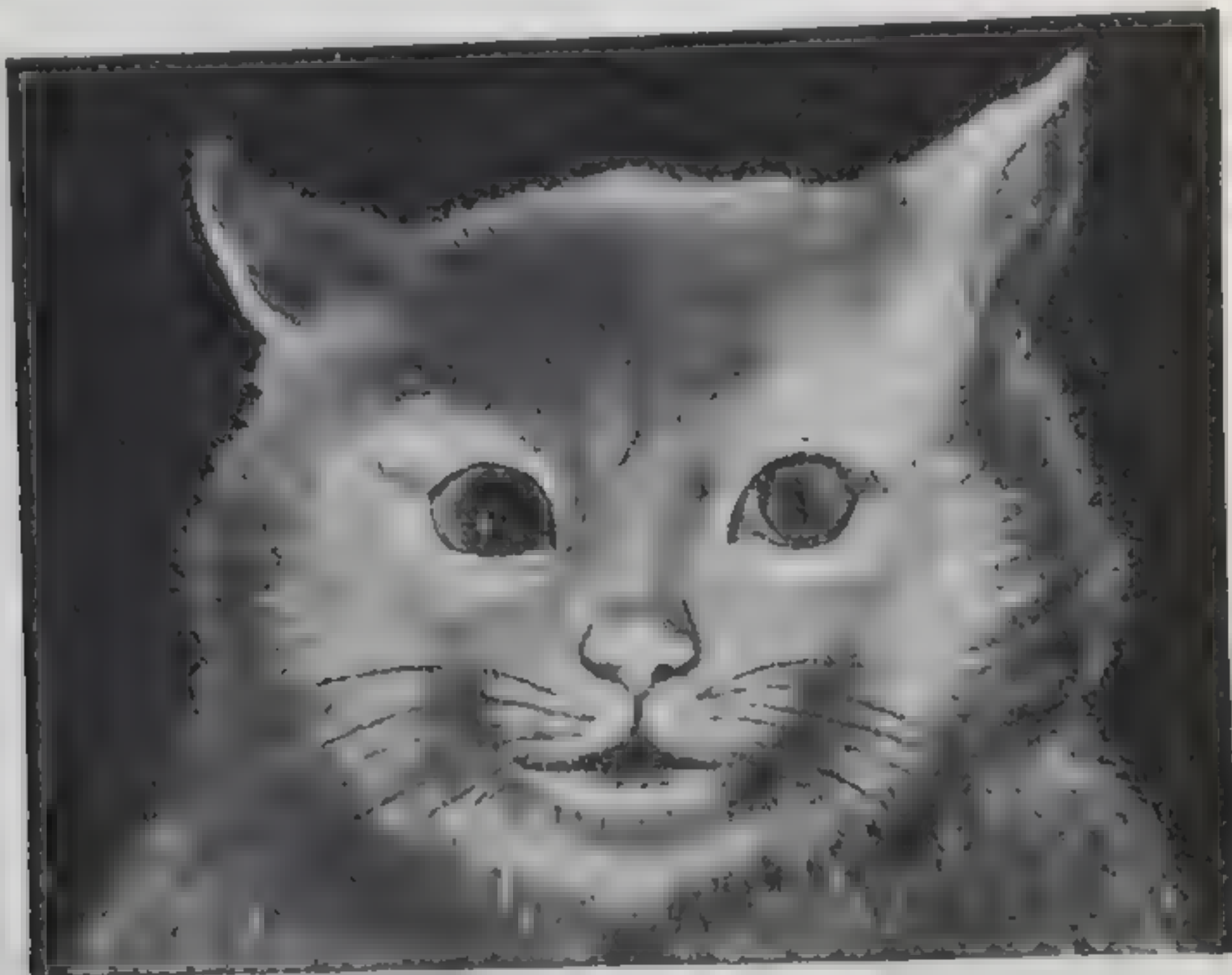


Рис. 32. Фармакологическое испытание на атропин.

Остаток растворяют в 1—2 каплях воды, наносят при помощи глазной пипетки на слизистую оболочку (конъюнктиву) одного глаза кошки и наблюдают расширение зрачка. Другой глаз животного является своеобразным контролем (рис. 32). Разница в величине зрачков особенно наглядна при поднесении к глазам яркого источника света. Расширение зрачка наступает обычно через 20—60 минут. Чувствительность реакции 0,02 мг. При очень малых количествах остатка реакцию удобнее производить на глазу белой мыши, но такое испытание требует большой подготовки и должно поручаться фармакологу.

Токсикологическое значение атропина. Токсикологическое значение атропина определяется как применением его в медицинской практике (возможность передозировки), так и широким распространением растений, содержащих алкалоиды — производные тропана (отравления частями растений).

В медицине атропин применяется как средство, расширяющее зрачок (мидриатическое), в глазной практике, и как спазмолитическое при бронхиальной астме, спастических коликах и т. п.

Действие атропина и других алкалоидов этой группы характеризуется влиянием на центральную нервную систему: возбуждение, выражающееся в галлюцинациях, беготне, танцах, громком бессознательном разговоре, смехе, лаянии и т. п., сменяющееся угнетением. Атропин парализует также окончания парасимпатических нервов, иннервирующих глазную мускулатуру (глаза, сердце, легкие, желудок, кишечник), и желез (слюнные, потовые и др.). Отсюда — расширение зрачка, сохраняющееся часто даже

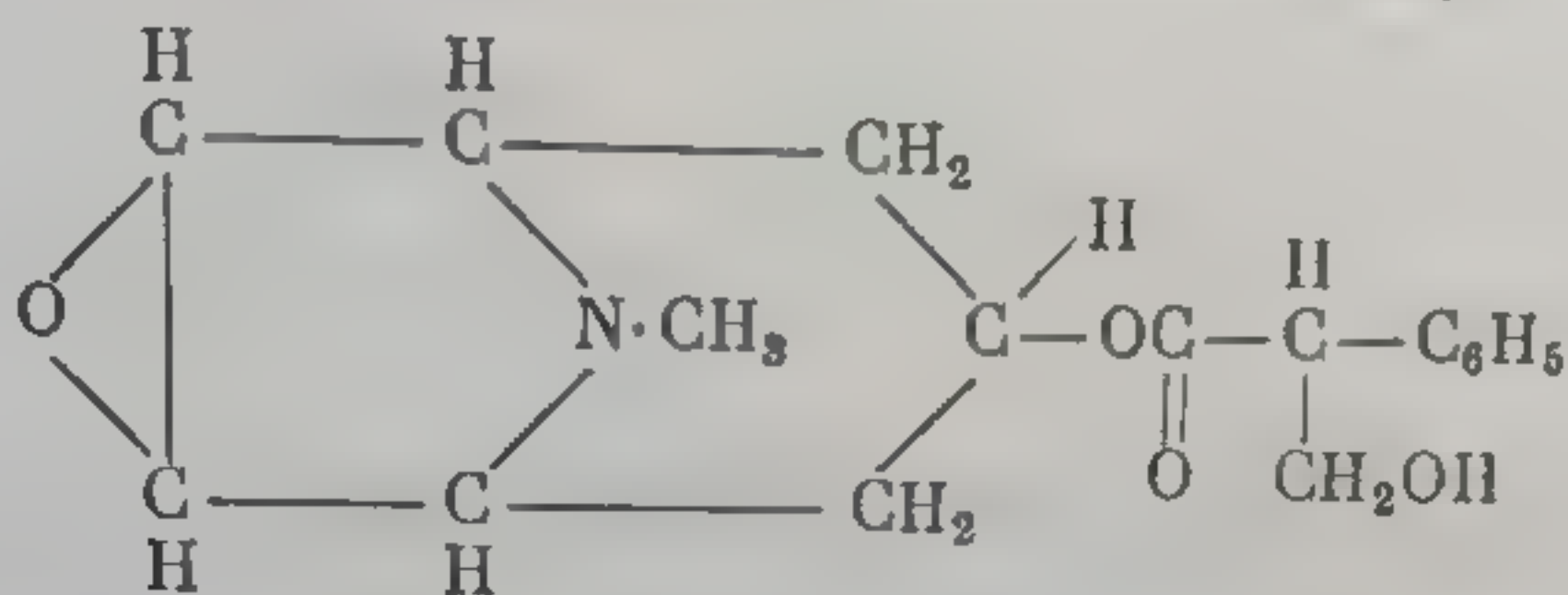
после смерти, нарушение зрения, сухость в носу, хрипота, сухая горячая кожа и другие симптомы отравления.

Смертельная доза атропина для человека точно не установлена: 0,01—0,06 г его могут привести к смерти (Гадамер). Из организма атропин выводится мочой.

Картина вскрытия трупа обычно мало характерна. В доказательстве отравлений важную роль может сыграть судебнофармакогностическое исследование остатков частей растений, если они найдены в желудке. Особенно характерны семена растений.

В отношении сохраняемости атропина в организме мнения авторов расходятся. Одни утверждают, что атропин разрушается быстро, другие считают, что атропин способен сохраняться в трупе после смерти до 3 недель и более.

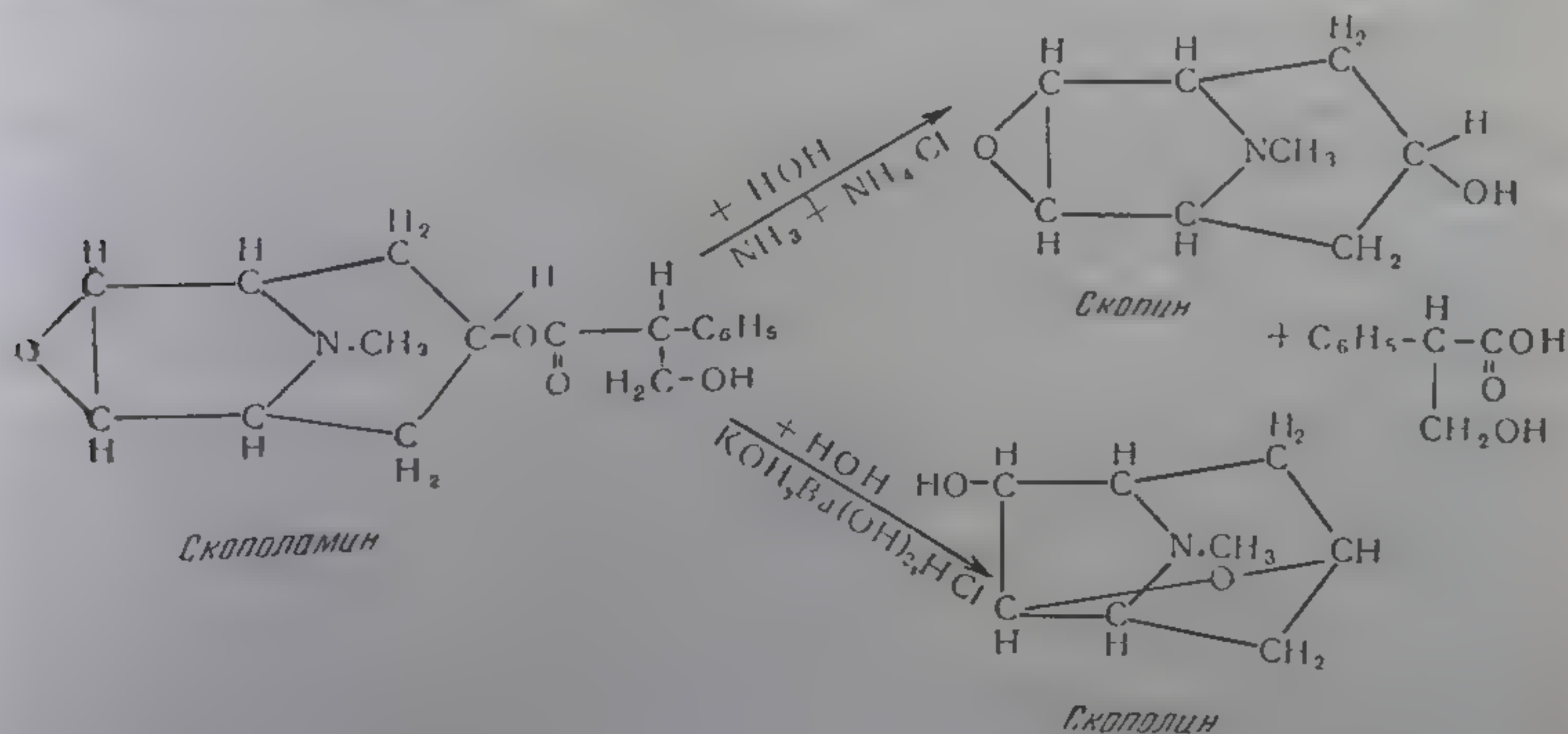
2. Скополамин (Scopolaminum)



По химической структуре скополамин является сложным эфиром спирта — скопина и троповой кислоты. Этот алкалоид сопутствует в растении гиосциамину и химически близким ему алкалоидам и является одним из главных алкалоидов.

Скополамин — твердое кристаллическое вещество, кристаллизуется с 1 молекулой воды. Температура плавления 59° ; $[\alpha]_D = -28^{\circ}$; легко, особенно в присутствии щелочей, подвергается рацемизации и дает рацемический скополамин. Температура плавления моногидрата 56° , безводного скополамина $82-83^{\circ}$. Трудно растворяется в воде и легко — в органических растворителях. Дает хорошо кристаллизующиеся соли. В медицине применяется в виде бромгидрата, представляющего собой бесцветные прозрачные кристаллы, легко выветривающиеся на воздухе, с температурой плавления $190-192^{\circ}$. Растворяется в воде (1 : 5), спирте, хлороформе, не растворяется в эфире. При стоянии водные растворы скополамина частично омыляются.

Под влиянием кислот и щелочей скополамин подвергается гидролизу, давая скополин (температура плавления 110°) и троповую кислоту.



Качественное обнаружение скополамина. Из аналитических реакций на наличие атропина заслуживает внимания лишь

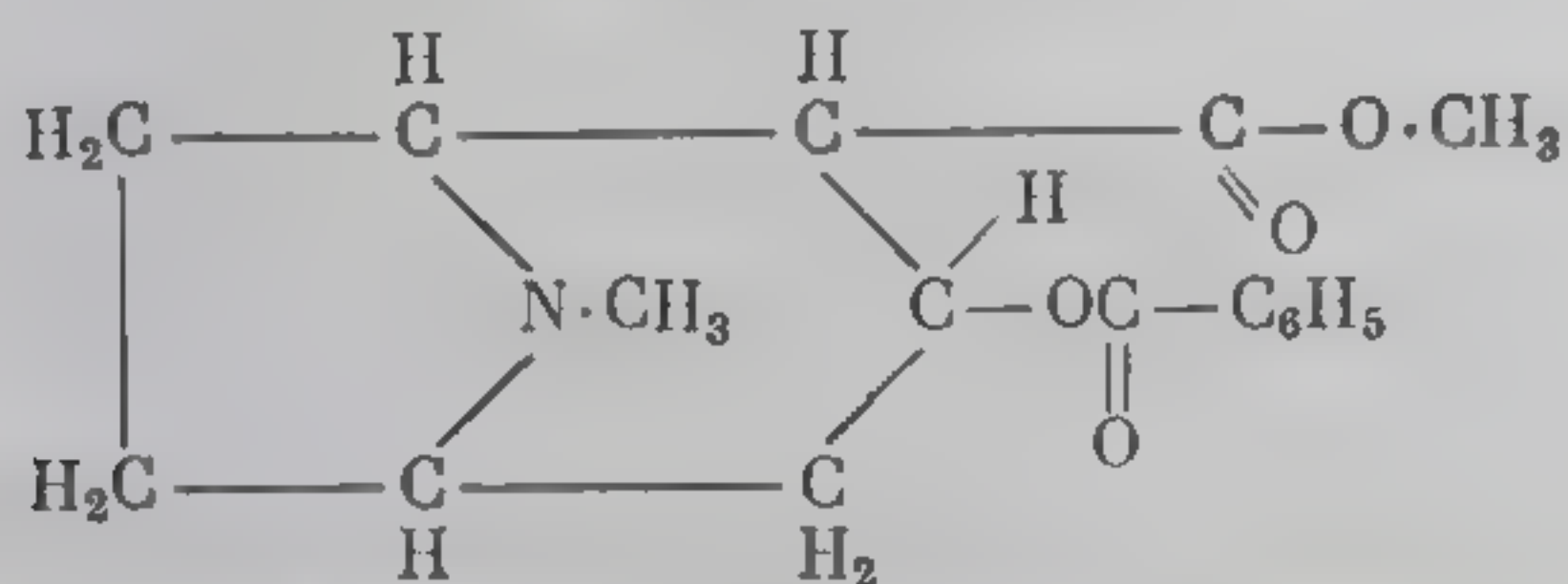
одна — реакция Витали-Мореца, неспецифичная ни для скополамина ни для атропина. Микрокристаллические реакции, пригодные для целей судебнохимического анализа, не разработаны, но известно, что характерной формы кристаллы дает скополамин из достаточно концентрированных растворов с перманганатом калия, йодидом висмута в йодиде калия, золотохлористоводородной кислотой и некоторыми другими веществами.

Токсикологическое значение скополамина. Все сказанное об атропине и гиосциамине полностью относится и к скополамину. Скополамин применяется в качестве успокаивающего и снотворного при состояниях моторного возбуждения, маниакальных состояниях, бессоннице.

По физиологическому действию скополамин напоминает атропин. Однако у скополамина более выражено его действие на центральную нервную систему, а парасимпатический эффект менее стоек и проявляется лишь при больших дозах препарата. Физиологический эффект левого изомера скополамина в 2 раза больше, чем рацемата.

Смертельной дозой считают 0,1 г скополамина, но имеет место повышенная чувствительность к нему (Э. Штаркенштейн, Э. Рост и И. Поль)

3. Кокаин (Cocainum)



По своей химической природе это дважды сложный эфир спиртокислоты эргонины, метилового спирта и бензойной кислоты.

Кокаин является главным алкалоидом листьев *Erythroxylon Coca Lam.* из семейства *Erythroxylaceae* (эритроксилоновых), произрастающего в Южной Америке и культивируемого на островах Ява, Цейлон и в Индии. Содержание кокаина в листьях около 1%, при этом молодые листья содержат кокаина больше, чем старые, — до 2%. Кроме кокаина, из листьев *Coca* выделен ряд других алкалоидов, не имеющих, за исключением труксиллинов, судебнотоксикологического значения.

Кокаин открыт Ниманом в 1860 г., а в 80-х годах введен во врачебную практику. Строение кокаина выяснено в 1898 г., подтверждено синтезом в 1902 г.

Кокаин-основание при кристаллизации его из спирта представляет собой призматические кристаллы: температура плавления 98°; $[\alpha]_D = -15,8^\circ$. Основание кокаина трудно растворимо в воде и легко — в органических растворителях. Растворимость кокаина, по Мюллеру¹: в воде — 1 : 563, в этиловом спирте — 1 : 8,6, в эфире, насыщенном водой, — 1 : 2,9, в воде, насыщенной эфиром, — 1 : 394, бензоле — 1 : 1, в хлороформе — 1 : 1, в уксусноэтиловом эфире — 1 : 1,1.

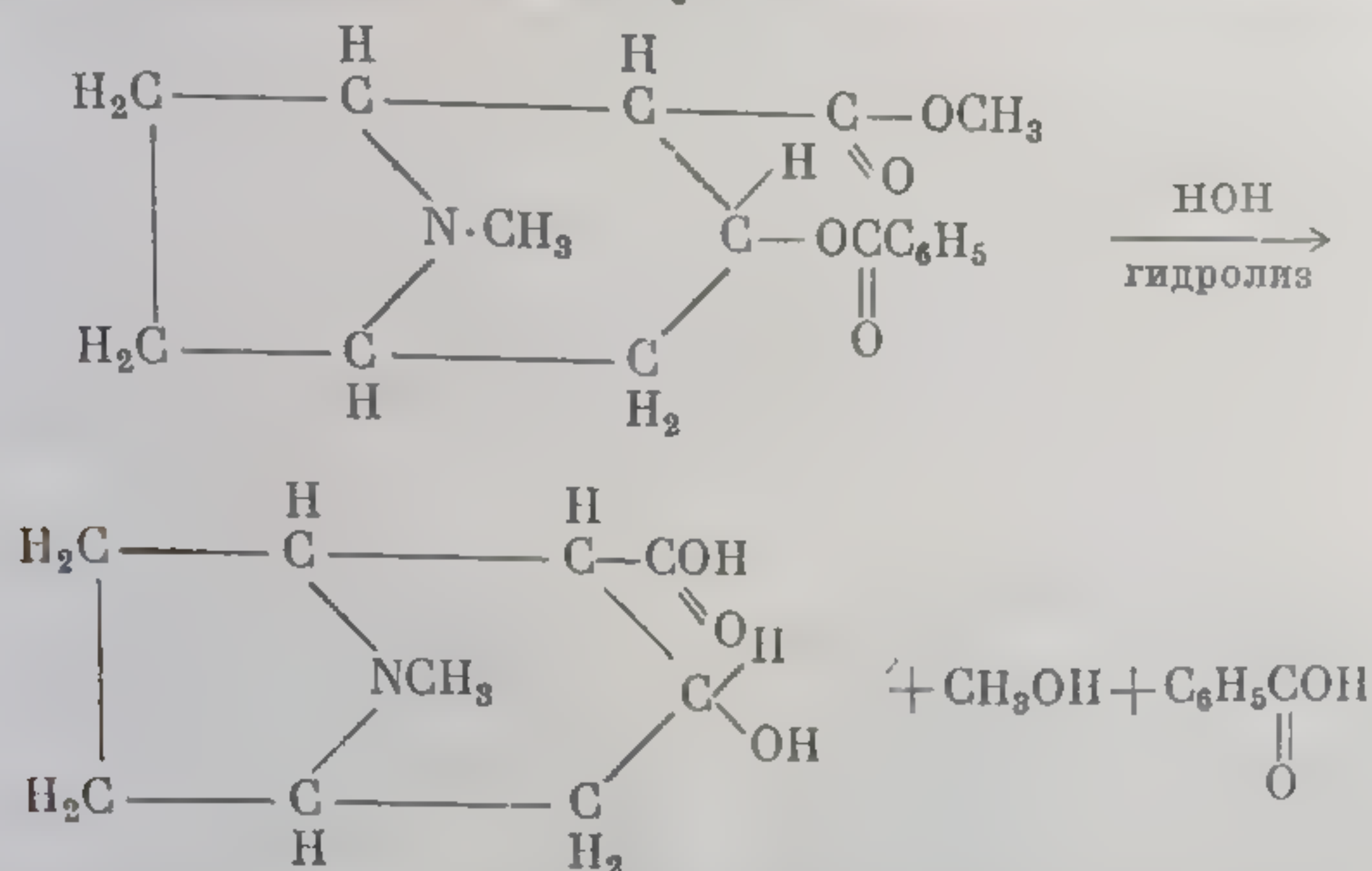
Водные растворы кокаина обладают слабо щелочной реакцией на лакмус. Основание кокаина легко растворяется в разбавленных кислотах. Соли кокаина являются аморфными или кристаллическими веществами. Медицинское применение имеет хлористоводородная соль кокаина — бесцветные игловатые кристаллы с температурой плавления 187°. При кристаллизации из воды получается соль, содержащая 2 молекулы воды. Растворимость кокаина хлоргидрата в воде — 1 : 700, в спирте — 1 : 10, в эфире — 1 : 4, в хлороформе — 1 : 0,5.

Изолирование кокаина при судебнохимических исследованиях производится обычными способами — извлечением подкисленным спиртом или

¹ Rosenthaler. Nachweis der organischen Verbindungen. 1923.

подкисленной водой с соблюдением необходимой осторожности при подкислении объекта исследования, при упаривании спиртовых вытяжек и т. п.

Являясь дважды сложным эфиром, кокаин под влиянием кислот и едких щелочей легко гидролизуется, давая при гидролизе экгонин, метиловый спирт и бензойную кислоту:



При неосторожной работе кокаин может быть легко потерян. В общем ходе судебнохимического исследования кокаин извлекается органическим растворителем из щелочных растворов.

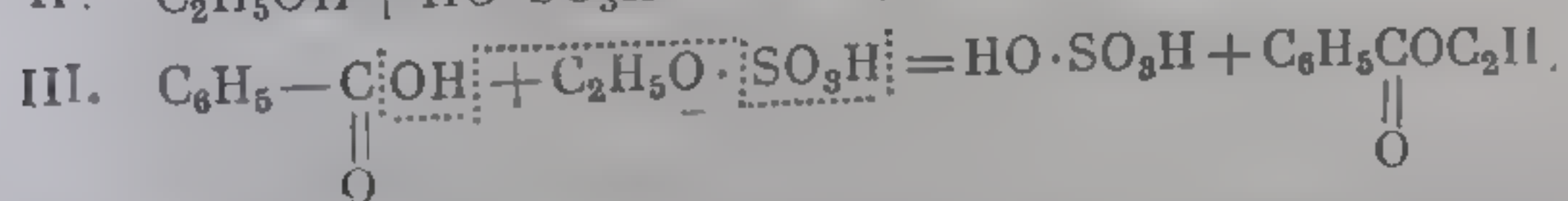
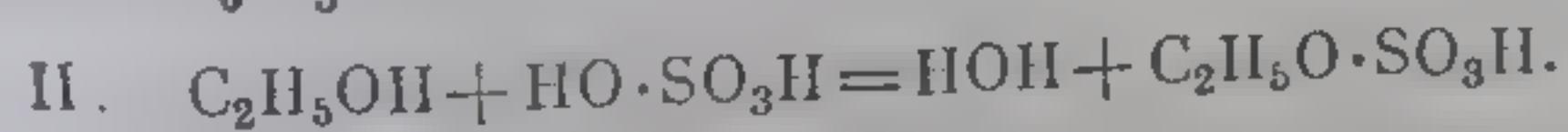
К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е к о к а и н а. 1. С обще-алкалоидными реактивами кокаин в присутствии 1% соляной кислоты дает осадки. Наиболее чувствительным реактивом по отношению к кокаину является фосфорновольфрамовая кислота (1 : 1 000 000), затем раствор BiI_3 в KJ (1 : 160 000), раствор J_2 в KJ (1 : 100 000) и фосфорномолибденовая кислота (1 : 50 000), дающие с алкалоидом аморфные осадки. Пикриновая кислота образует с кокаином кристаллический осадок при разведении 1 : 1400 — 1 : 1500.

2. При достаточных количествах кокаина, что может иметь место, например, при исследовании порошков, можно сделать попытку определить кокаин, конечно, с учетом и других реакций и свойств, по одному из его продуктов гидролиза — бензойной кислоте. Для этого проводят следующие реакции:

а) Около 0,2 г вещества смешивают с 2—3 мл концентрированной серной кислоты, 2—3 мл этилового спирта и в течение 5 минут нагревают на водяной бане — ощущается характерный запах бензоэтилового эфира. Запах особенно хорошо ощутим, если продукт реакции вылить в 5—10-кратный объем воды.

Ход реакции можно представить следующим образом:

I. Кокаин при нагревании с H_2SO_4 подвергается гидролизу с образованием $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.



б) При еще бóльших количествах алкалоида его осторожно нагревают во избежание обугливания с концентрированной серной кислотой и полученный раствор выливают в воду — выделяется бензойная кислота. Ее отфильтровывают, промывают небольшим количеством ледяной воды, ее отфильтровывают, промывают небольшим количеством ледяной воды, высушивают между листами фильтровальной бумаги и определяют по способности давать возгоны кристаллов с температурой плавления 120—121°.

Возможно также бензойную кислоту повторно облить 1 мл абсолютного спирта и 1 мл концентрированной серной кислотой — при нагревании ощущается запах бензойноэтилового эфира.

Такими количествами алкалоида, которые необходимы для этих реакций, судебный химик почти никогда не располагает, а потому для судебно-химических целей чаще приходится прибегать к реакциям окрашивания или микрокристаллическим реакциям.

3. Из микрокристаллических реакций обнаружения кокаина в судебно-химическую практику довольно прочно вошла реакция образования перманганата кокаина, для чего поступают следующим образом. Часть остатка, полученного по испарении щелочной хлороформной вытяжки, растворяют в 1—2 каплях 1% соляной кислоты, переносят на предметное стекло,

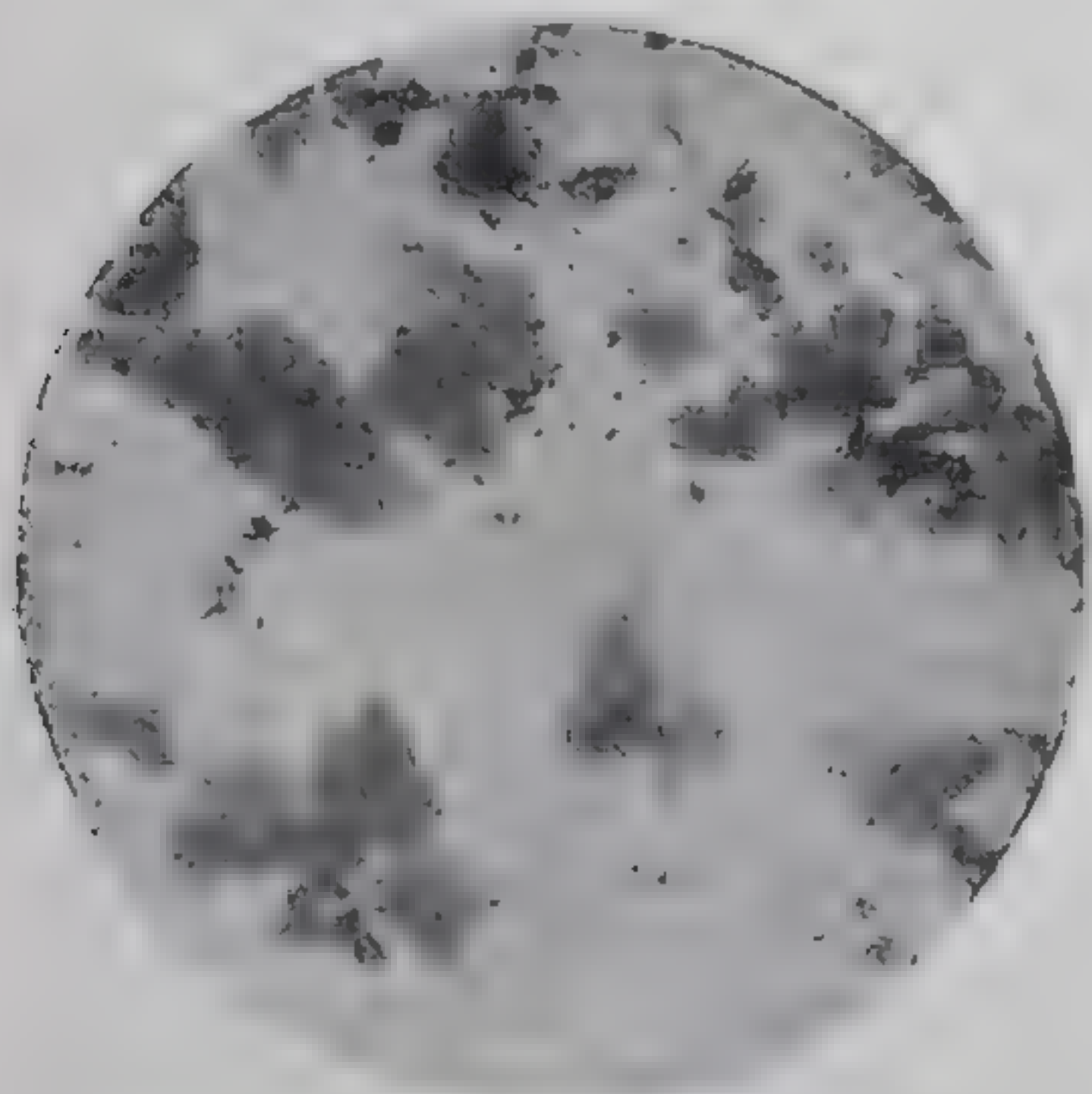


Рис. 33. Перманганат кокаина.

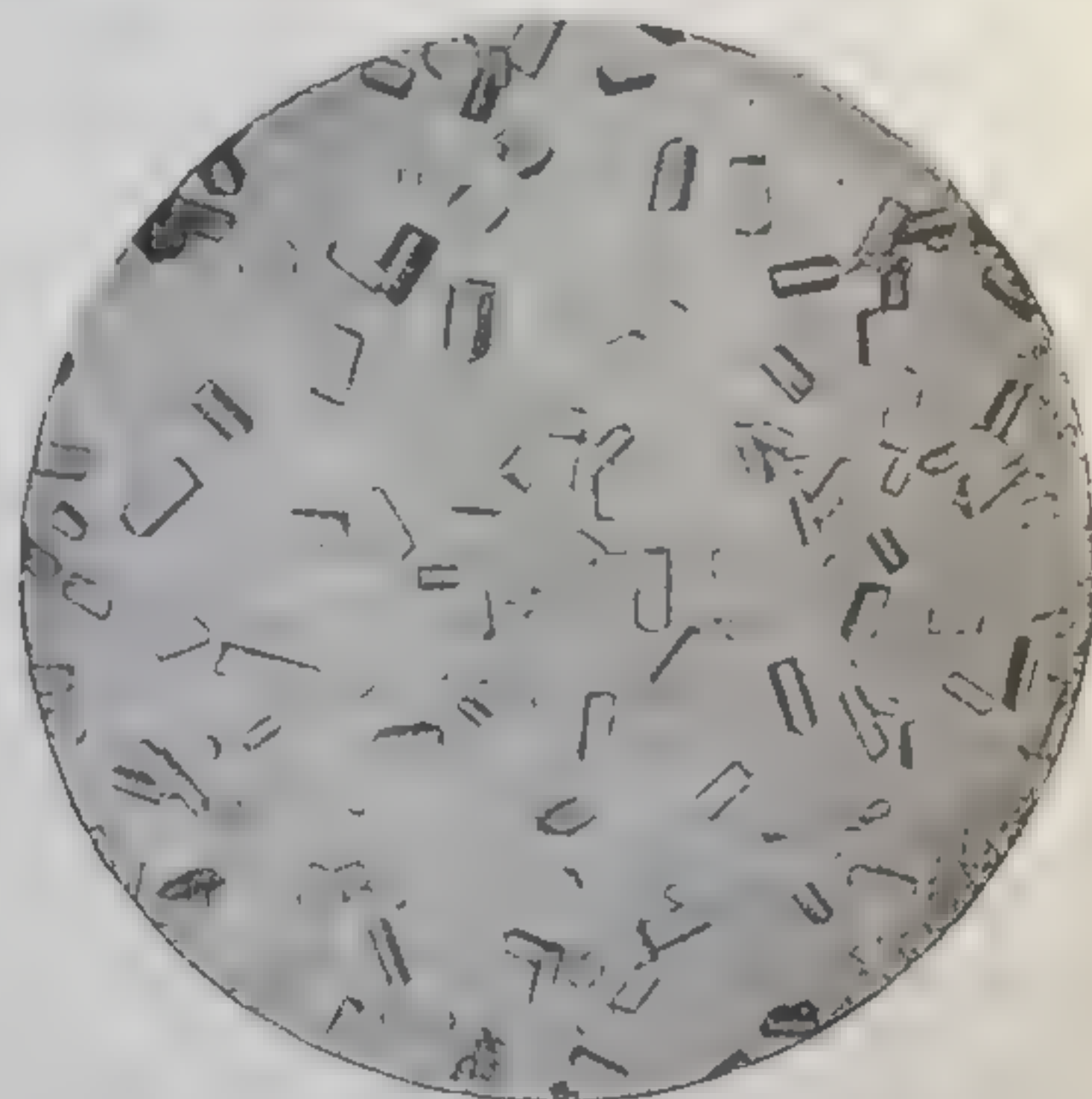


Рис. 34. Продукт реакции кокаина с $\text{Na}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6$.

испаряют и высушивают при комнатной температуре (нагревание даже на водяной бане ведет к разложению кокаина). К сухому остатку прибавляют 1 каплю 1% раствора перманганата калия. Через 1—2 минуты (иногда до 15—20 минут) образуется кристаллический осадок, состоящий при наблюдении под микроскопом из красно-фиолетовых прямоугольных и квадратных пластинок, а также сrostков из этих пластинок различной степени сложности (рис. 33). Открываемый минимум 4 γ при предельном разведении 1 : 10 000 (М. Д. Швайкова).

Кристаллические осадки иного вида дают с перманганатом калия аконитин, берберин, гидрастинин, котарнин, скополамин и тропаккокаин.

4. Другой микрокристаллической реакцией обнаружения кокаина является реакция с гексанитритом натрия-меди-свинца $\text{Na}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6$ ¹. Остаток по испарении хлороформной вытяжки обрабатывают 1—2 каплями 1% соляной кислоты и высушивают на предметном стекле при комнатной температуре. На сухой остаток наносят 1—2 капли раствора $\text{Na}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6$. Через некоторое время появляются кристаллы в виде трехгранных призм изумрудно-зеленого цвета (рис. 34). Чувствительность реакции 80 γ при разведении 1 : 500. Несколько сходной формы кристаллы дает котарнин (цилиндрические призмы), совершенно иной формы — тро-

¹ Приготавливают реактив смешиванием перед употреблением равных объемов двух растворов: 1) растворяют 5 г ацетата меди и 5 г ацетата свинца в 100 мл воды и 2) приготавливают 25% раствор нитрата натрия.

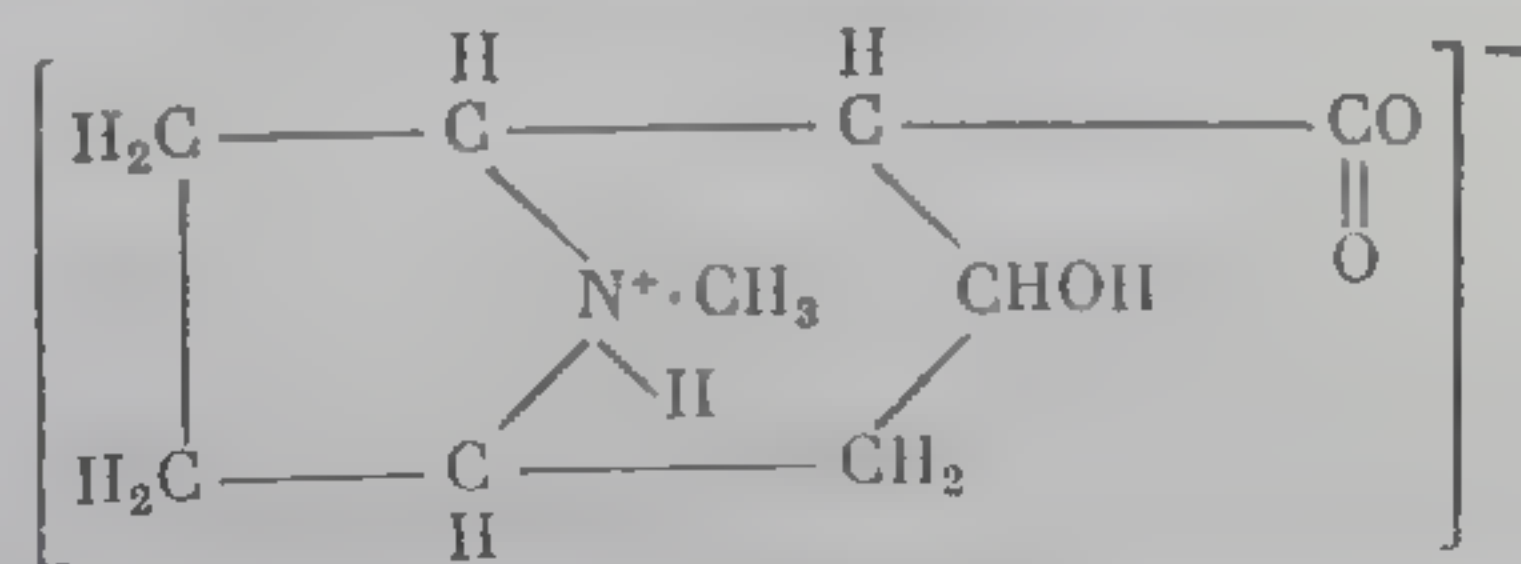
накокаин (М. Д. Швайкова). Реакция неприменима к алкалоиду, извлеченному из биоматериала.

Фармакологическое испытание кокаина. Для достижения большей уверенности при даче заключения о нахождении кокаина в вещественных доказательствах производят опыт на животном. Остаток по испарении хлороформа из щелочной хлороформной вытяжки растворяют в 1—2 каплях 1% раствора соляной кислоты и испаряют при комнатной температуре. Сухой остаток растворяют в нескольких каплях воды и вводят (как при исследовании на наличие атропина) в глаз кошки, лягушки, белой мыши — в присутствии кокаина наблюдается расширение зрачка. При исследовании таких вещественных доказательств, как остатки порошка, пилюли и др. (не внутренние органы трупа и не рвотные массы), каплю подготовленного для фармакологического испытания раствора пробуют на язык — появляется характерное онемение, потеря чувствительности.

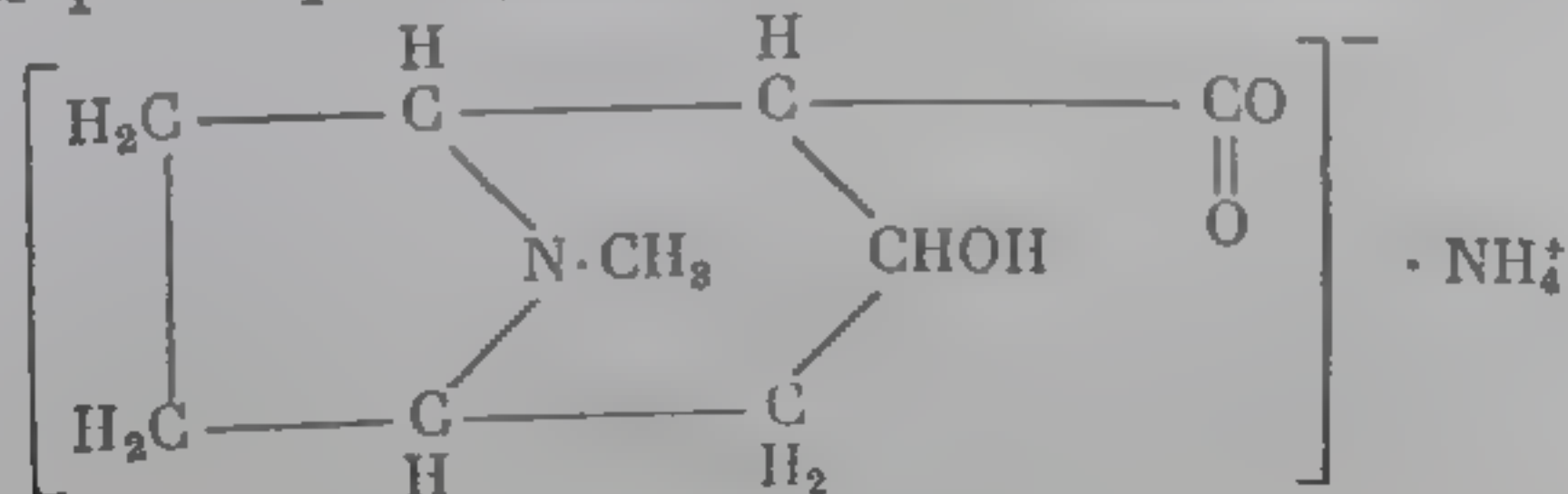
Токсикологическое значение кокаина. Кокаин является ценнейшим местноанестезирующим средством. Благодаря способности действовать парализующе на окончания чувствительных нервов он применяется в глазной практике, для смазывания слизистой оболочки носоглотки, местной анестезии. Большим недостатком этого вещества является своего рода опьяняющее действие на центральную нервную систему. В силу этого свойства может возникать тяжелейшая наркомания — кокаинизм. Кокаин очень токсичен. Смертельная доза его, по Кункелю и Коберту, 1,2 г, хотя смерть наступает иногда от 0,1—0,3 г. Симптомы отравления кокаином многочисленны и разнообразны и характеризуются действием как на центральную, так и на периферическую нервную систему. Действие кокаина проявляется в виде опьяняющего веселья, галлюцинаций, позднее появляется бред, страх, притупление или потеря ощущения вкуса, слуха, зрения, расширение зрачков и понижение аккомодационной способности, конвульсии, параличи.

Кокаин на протяжении определенного периода вызывал многочисленные отравления. В настоящее время вследствие все большей замены его синтетическими анестетиками он сравнительно редко встречается как яд при судебнохимических исследованиях.

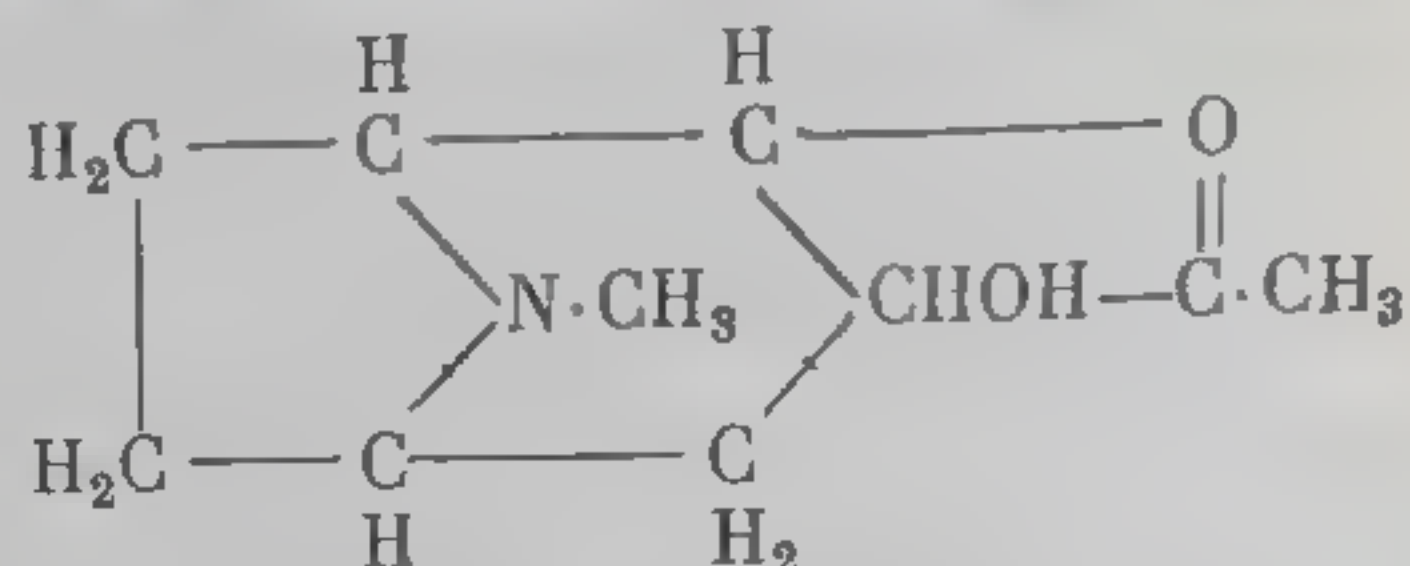
Патологоанатомическая картина при отравлении кокаином мало характерна. Судьба его в организме достаточно не изучена. Хорошо известно, однако, что обнаружение кокаина в органах трупа возможно только через непродолжительные сроки после наступления смерти — максимальные сроки, указанные в литературе, едва равняются 3 неделям. В организме и трупе кокаин разлагается с образованием экгонина, дающего в кислом растворе «внутреннюю» соль:



В щелочном растворе образуется соль карбоновой кислоты:



В силу этого эггонин не извлекается ни из кислого, ни из щелочного раствора. Для доказательства эггонина в трупном материале его необходимо перевести в метиловый эфир, который извлекается хлороформом



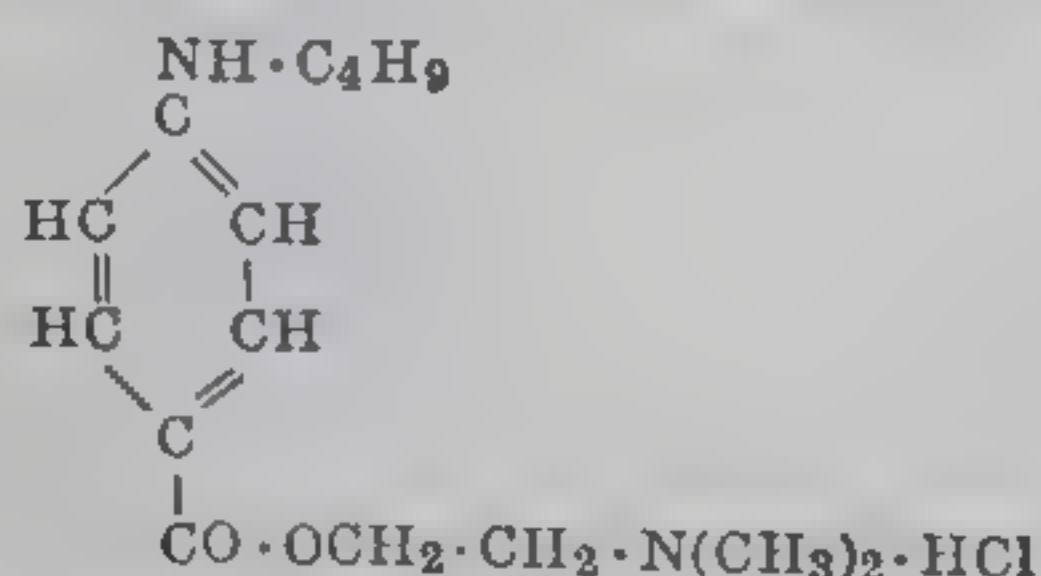
Для обнаружения метилового эфира эггонина разработана микрокристаллическая реакция, основанная на взаимодействии его с фосфоромолибденовой кислотой — образуются сферические сростки из желто-зеленых призматических кристаллов. Чувствительность — 0,05 мг¹.

Синтетические заменители кокаина

Из синтетических заменителей кокаина в практике судебнохимического анализа встречаются главным образом дикаин и новокаин.

Дикаин (Dicainum)

Хлоргидрат β-диметиламиноэтилового эфира *n*-бутиламинобензойной кислоты

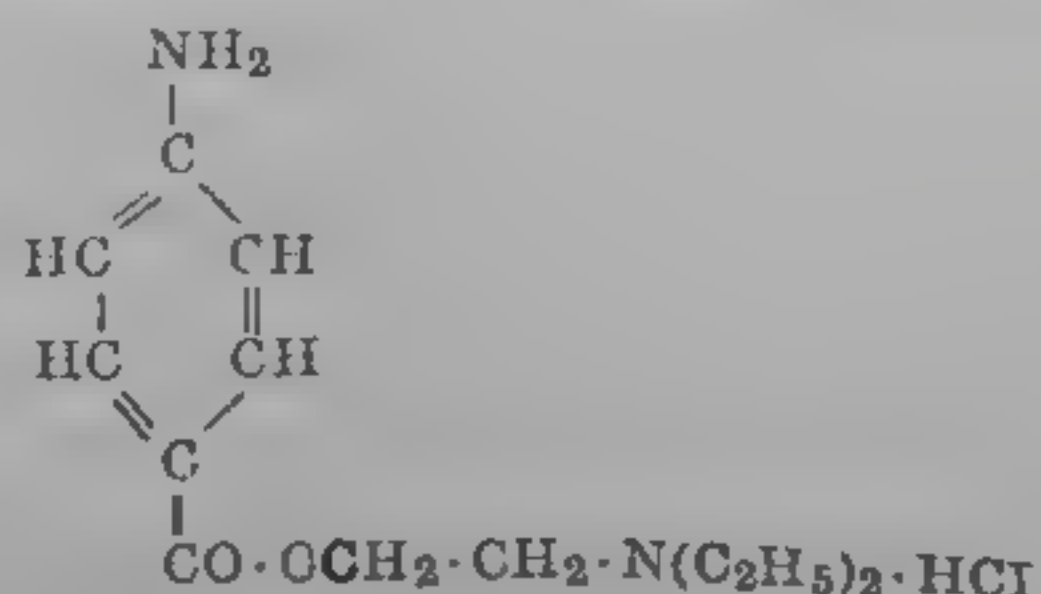


Изолируется из биоматериала подкисленным спиртом или подкисленной водой, а затем органическим растворителем.

Качественное обнаружение дикаина. При взаимодействии растворов дикаина с насыщенным (30%) раствором нитрита натрия образуется кристаллический осадок нитрита дикаина. Под микроскопом эта соль имеет характерное кристаллическое строение — тонкие раздвоенные на концах призмы. Чувствительность — 0,01 мг в пробе. Реакция применима при исследованиях трупного материала (Е. Е. Рождественская). Сравнивают под микроскопом форму кристаллов с формой кристаллических осадков, полученных из подлинного дикаина с нитритом натрия. Характерные кристаллические осадки дает дикаин также с раствором (1 : 1) бромида калия (чувствительность 0,007 мг в пробе).

Новокаин (Novocainum)

Хлоргидрат β-диэтиламиноэтилового эфира пара-аминобензойной кислоты



Новокаин изолируется из биоматериала, так же как и дикаин.

Качественное обнаружение новокаина. 1. К исследуемому раствору прибавляют соляную кислоту и 1% раствора нитрита натрия (до тех пор, пока не начнет окрашиваться бумажка, смоченная раствором йодида калия и крахмальным клейстером). Спустя 5—10 минут раствор подщелачивают едким натром

¹ М. Д. Швайкова. Фармация, 1939, № 1, стр. 16—19.

и прибавляют свежеприготовленный щелочной раствор бета-нафтола — получается красное окрашивание (азокраситель).

2. При добавлении к раствору новокаина насыщенного раствора нитрита натрия осадка не получается.

3. Перманганат калия при взаимодействии с новокаином моментально обесцвечивается.

4. К исследуемому раствору прибавляют раствор йодида свинца в йодиде калия ($KPbJ_3$). Полученный осадок, состоящий из рыхлых скоплений кристаллов, сравнивают под микроскопом с кристаллами, полученными из препарата новокаина.

5. С раствором йодида висмута в йодиде калия новокаин дает характерный кристаллический осадок из прямоугольных пластинок красно-бурого цвета.

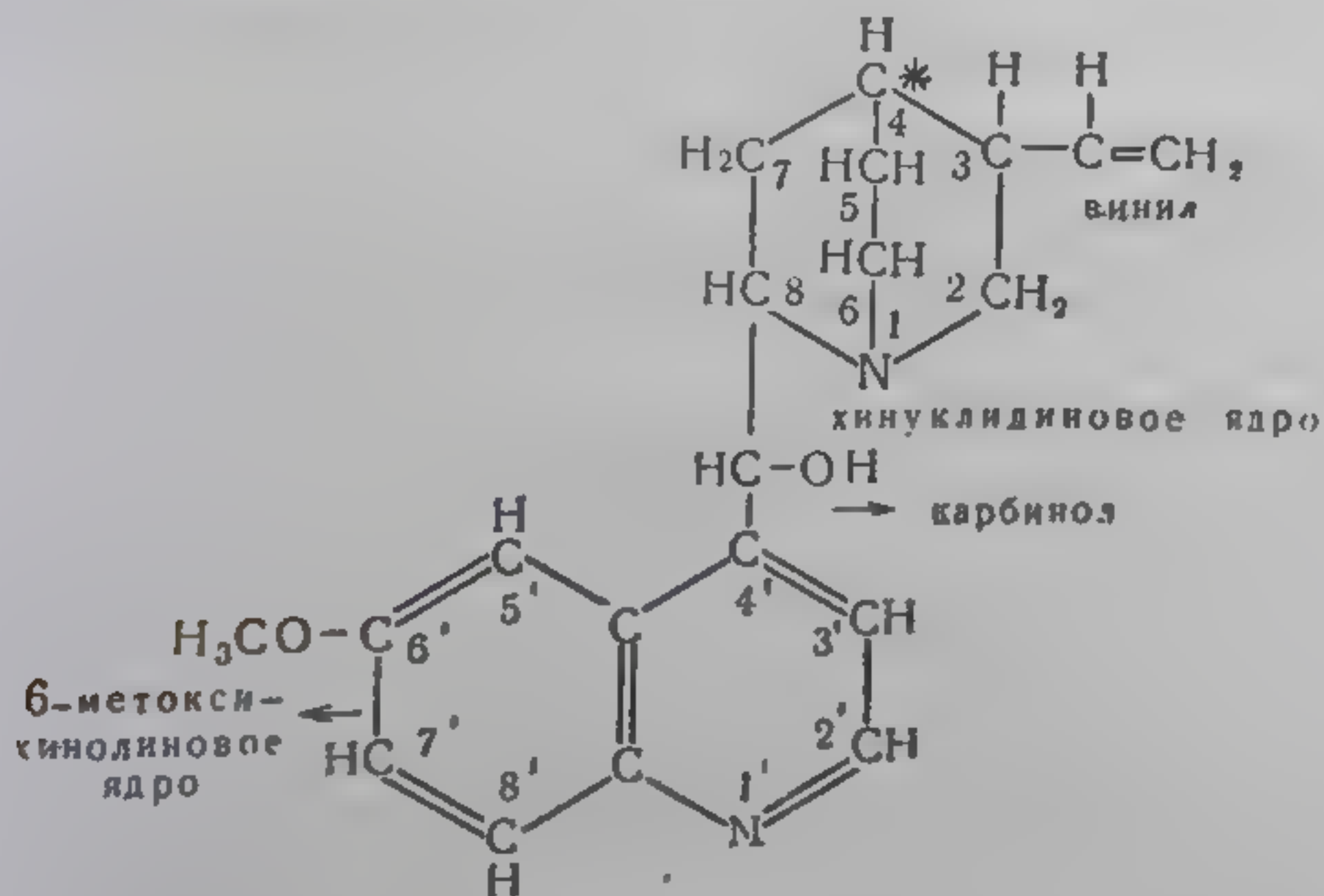
§ 5. АЛКАЛОИДЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ ХИНОЛИНА

Из алкалоидов, производных хинолина, наиболее ценными являются алкалоиды хинной корки. В настоящее время их насчитывается 24. Выделяются они из коры хинного дерева *Cinchona Remijea* семейства Rubiaceae, культивируемого главным образом на о. Ява. Содержание алкалоидов в хинной корке достигает сейчас 15—20%. В СССР ведутся работы по освоению однолетней культуры хинного дерева на Кавказе. Смесь алкалоидов из различных частей растения называется «советский хинет» и содержит: 4,2% хинина, 10,5% цинхонидина, 1,3% гидрохинина и 0,026% хинидин.

Наиболее важное место среди алкалоидов хинной корки принадлежит хинину.

1. Хинин (Chininum)

В основе строения хинина лежат две связанные между собой циклические системы: хинолин и хинуклидин:



Хинин был открыт русским ученым Гизе в 1816 г. В чистом виде выделен Пеллетье и Кавенту в 1820 г. В 1907 г. была окончательно установлена формула строения хинина и близких ему алкалоидов. Полный синтез хинина осуществлен только в 1944 г.

Хинин-основание представляет собой белый мелкокристаллический порошок очень горького вкуса. Кристаллизуется с 3 молекулами воды. Температура плавления тригидрата 57° . Безводное основание плавится при 177° .

Хинин мало растворим в воде (1 : 1560), но хорошо растворяется в спирте (1 : 0,8), хлороформе (1 : 1,1), несколько хуже — в эфире (1 : 1,9); трудно растворим в бензоле. Водные растворы хинина имеют сильно щелочную реакцию $[\alpha]_D^{20} -158,2^\circ$.

Хинин хорошо образует соли. В настоящее время их насчитывается более 100. Фармакопейные препараты — *Chininum bishydrochloricum*, *Ch. hydrobromicum*, *Ch. hydrochloricum* и *Ch. sulfuricum* — являются кристаллическими веществами.

Изолирование хинина из биологического материала производится подкисленным спиртом или подкисленной водой. При дальнейшем извлечении органическим растворителем хинин переходит в щелочное хлороформное извлечение. pH среды при этом играет определенную роль. Исследование на наличие хинина производится при специальных запросах или наводящих указаниях.

Качественное обнаружение хинина. 1. В зависимости от количества алкалоида в пробе с общеалкалоидными реактивами из растворов, подкисленных 1% раствором соляной кислоты, хинин дает осадок или муть.

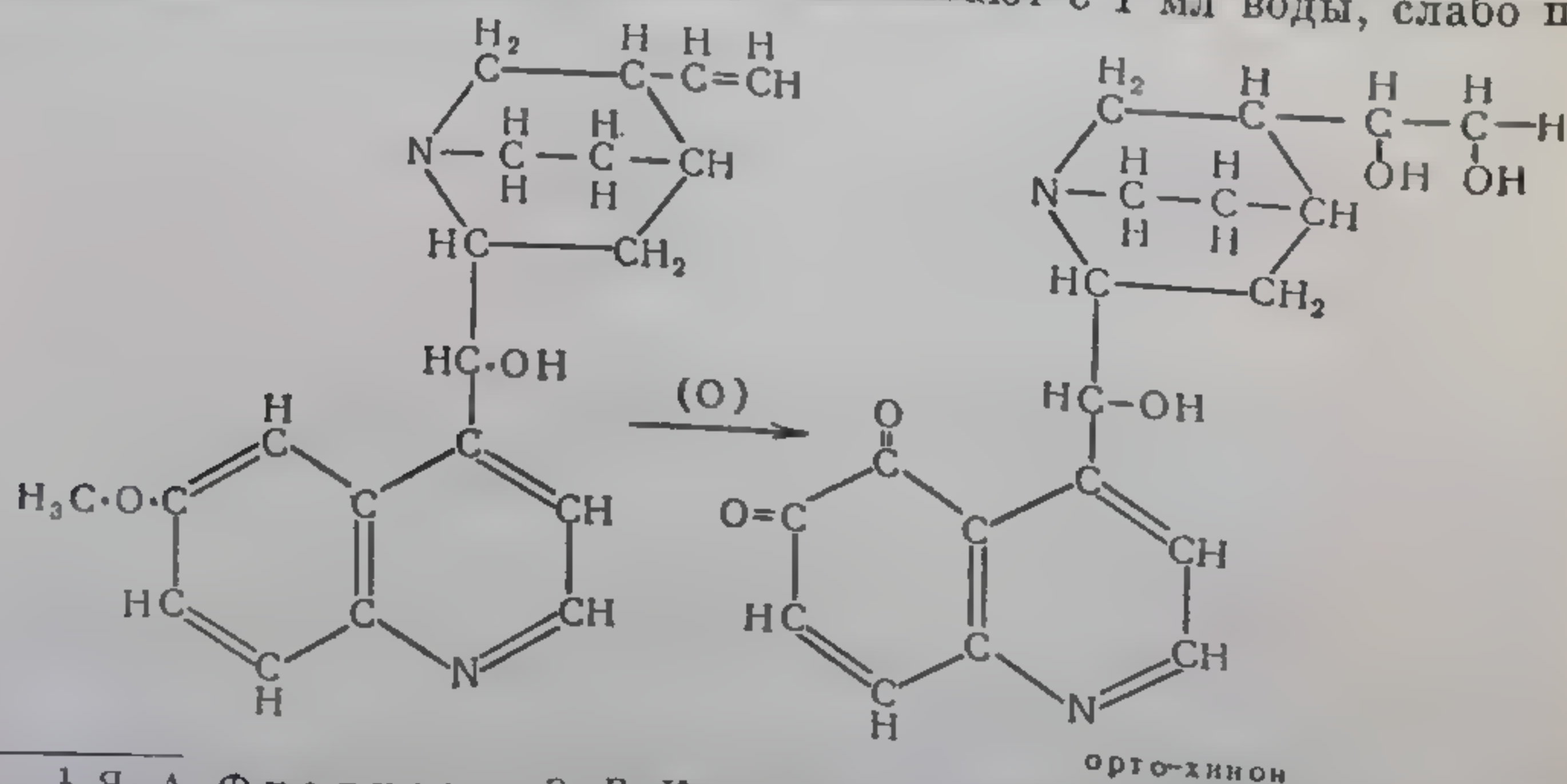
Особенно чувствительным к хинину реактивом является фосфоровольфрамовая кислота (1 : 500 000), затем растворы йода в йодиде калия (1 : 200 000), йодида висмута в йодиде калия (1 : 150 000), йодида ртути в йодиде калия (1 : 100 000) и кремневольфрамовой кислоты (1 : 100 000).

2. Характерным свойством солей хинина, особенно его сульфата, является способность флуоресцировать голубым цветом в водных растворах (0,01 мг в 1 мл дает заметную окраску). Остаток после удаления хлороформа из щелочного раствора с помощью 1—1,5 мл 10% серной кислоты переносят в пробирку. Содержимое пробирки наблюдают как в падающем, так и в отраженном свете.

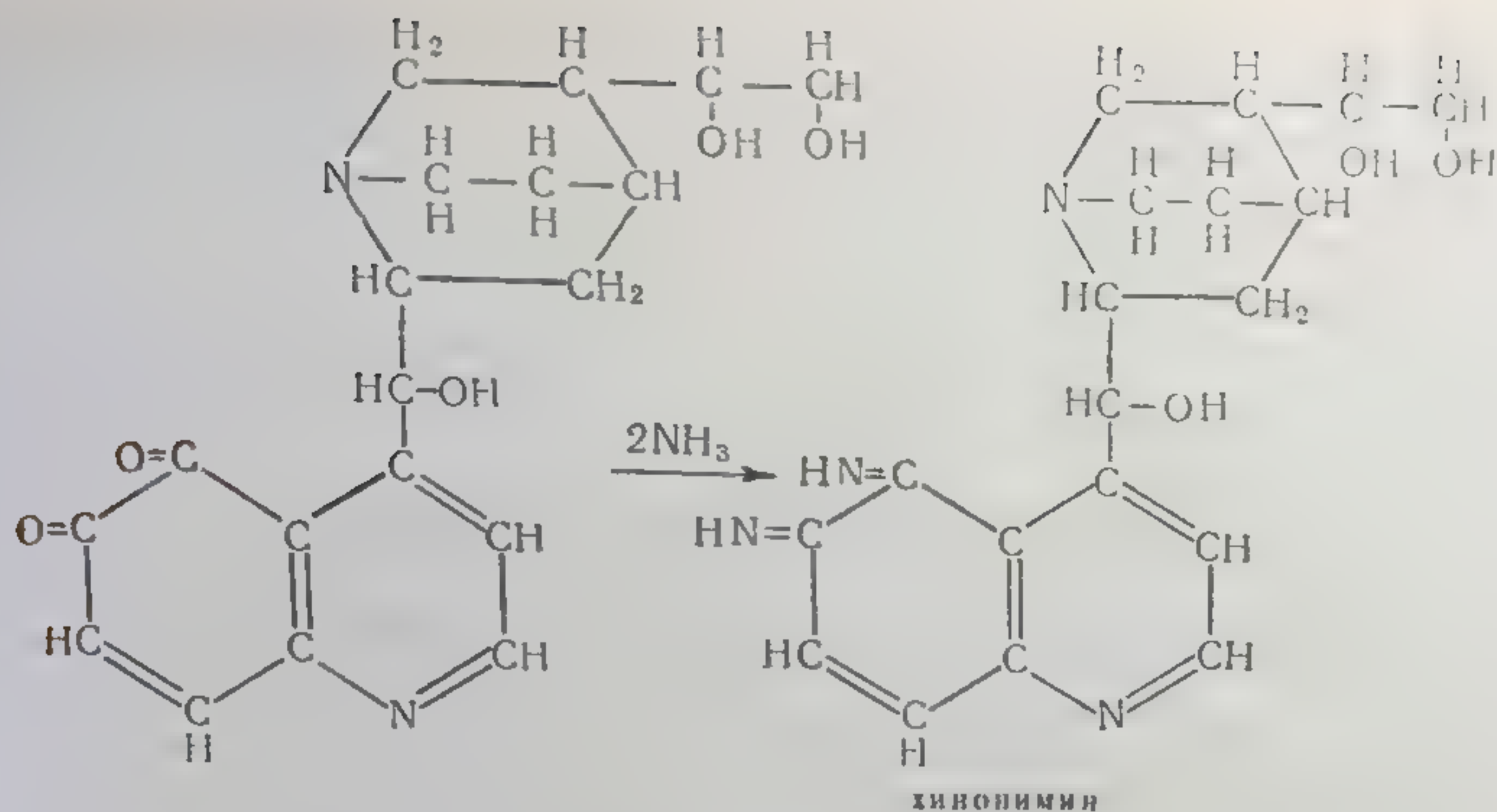
3. Реакция образования таллейохина. Исследуемый остаток смешивают с небольшим (не более 1 мл) количеством воды и к раствору по каплям, избегая избытка, до слабо желтого окрашивания прибавляют бромную воду, а затем несколько капель раствора аммиака: появляется ярко-зеленое окрашивание, которое при нейтральной реакции среды становится синим, а при добавлении кислоты — фиолетовым или красным. Зеленое вещество — таллейохин (дигидрооксидикетоцинхонин) — извлекается хлороформом.

Реакция воспроизводится не всегда легко, так как результат ее зависит от концентрации исследуемого вещества, количеств вводимых реактивов и т. п. Очень мешает избыток бромной воды. Мешают реакции также антипирин и пирамидон.

4. Реакция образования эритрохинина. Остаток после извлечения хлороформом из щелочного раствора смешивают с 1 мл воды, слабо под-



¹ Я. А. Филалков и Э. Г. Кановер. Ученые записки Киевского института усовершенствования провизоров. 1950, т. 1, стр. 16—22.



кисленной серной кислотой, добавляют 1 каплю бромной воды, 1 каплю 10% раствора ферроцианида калия и по каплям до щелочной реакции водный раствор аммиака. Появляется розовое окрашивание, переходящее при взбалтывании с хлороформом в слой этого последнего. Окрашивание заметно еще при содержании 0,01 мг хинина в 1 мл раствора.

5. Флуоресцентный метод обнаружения хинина. Остаток в чашке растворяют в 4—5 мл 0,1 н. серной кислоты. При наблюдении в ультрафиолетовых лучах раствор флуоресцирует ярким голубым светом. Чувствительность реакции при визуальном наблюдении $8 \cdot 4 \cdot 10^{-9}$ г/мл сульфата хинина. При добавлении к кислому раствору по каплям 0,1 н. раствора щелочи интенсивность голубого свечения ослабевает и при pH около 9 появляется флуоресценция фиолетового цвета. Этот переход объясняется тем, что хинин как двухосновное соединение имеет в растворе два иона, флуоресцирующие различно: голубой цвет флуоресценции принадлежит двухзарядному иону, а фиолетовый цвет — однозарядному иону. Никакой другой реакцией, кроме флуоресцентной, обнаружить этот переход так наглядно при изменении pH раствора не удастся.

К раствору сульфата хинина приливают по каплям бромную воду, полученную из насыщенного раствора разбавлением в отношении 1 : 10 до полного гашения голубого свечения, а затем прибавляют 25% раствор аммиака до щелочной реакции на лакмус — появляется желто-зеленое свечение, принадлежащее одному из продуктов окисления хинина. Чувствительность реакции $1 \cdot 10^{-8}$ г/мл сульфата хинина (А. И. Костякова)¹.

Токсикологическое значение хинина. Токсикологическое значение соединений хинина незначительно, так как токсикологией он не рассматривается как яд. Применение хинина в медицине основано на его специфической токсичности по отношению к плазмодиям — возбудителям малярии. Как широко применяемый лечебный препарат хинин встречается в судебнохимической практике при общем судебнохимическом анализе. Являясь средством, усиливающим сокращение матки, хинин неоднократно приводил судебные органы к постановке вопроса перед судебными химиками об обнаружении хинина в трупном материале. Смерть при отравлении хинином наступает от паралича дыхательного центра и паралича сердца.

Этот алкалоид оказывает парализующее действие на сердце и на центральную нервную систему.

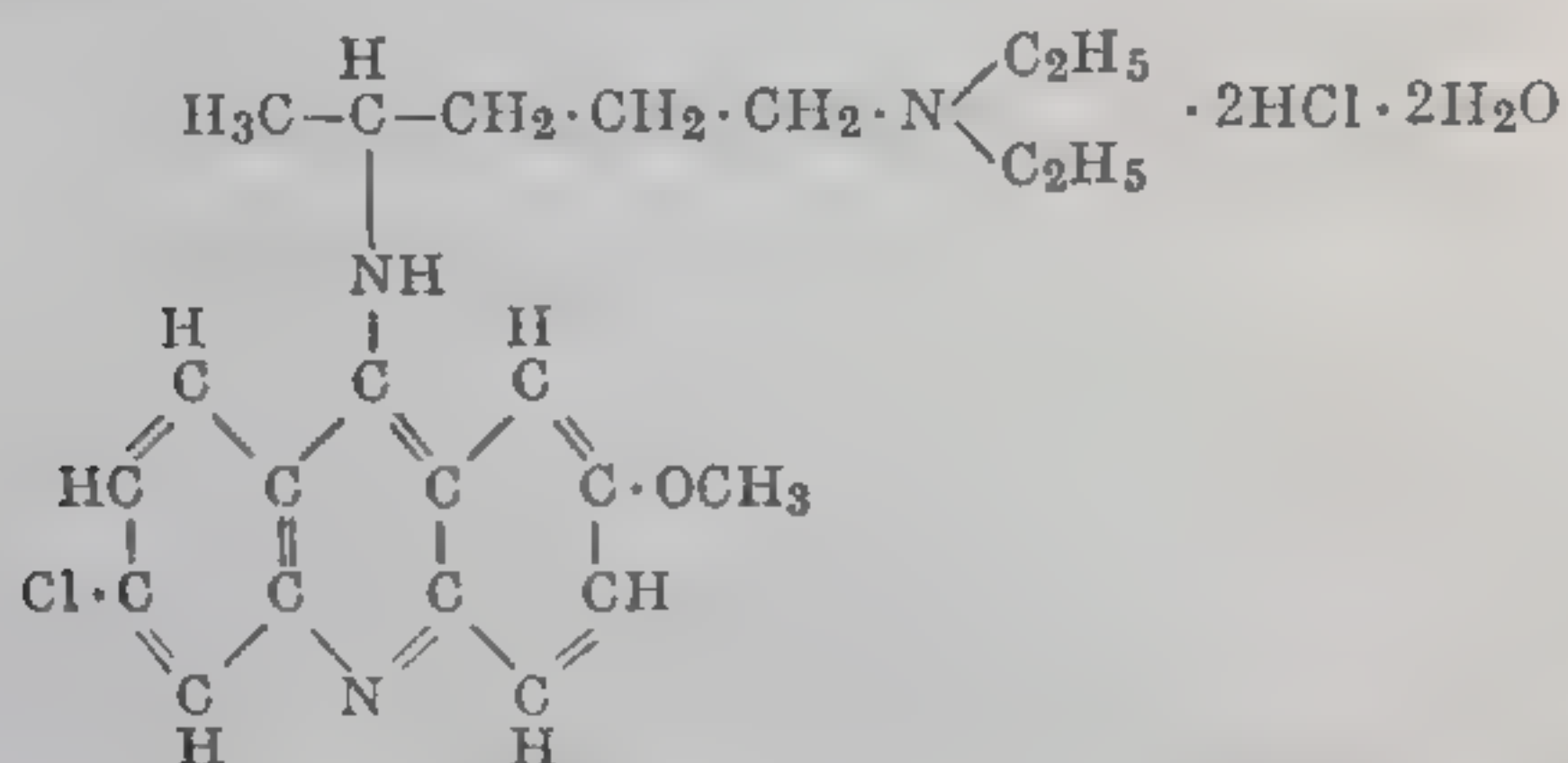
¹ Журнал аналитической химии, 1947, т. II, в. 1, стр. 22.

Побочное общетоксическое действие хинина как лекарственного средства, проявляющееся при больших дозировках в сильной головной боли, шуме в ушах, поносе, кожных сыпях, расстройстве зрения и слуха и т. п., послужило поводом к детальному изучению химии хинина и созданию синтетических антималярийных препаратов, содержащих в своей основе гетероциклическую систему хинина, а также акридина.

Будучи введен в организм, хинин претерпевает в нем превращения, а затем выводится с мочой, частично и с каловыми массами.

2. Синтетические заменители хинина

Акрихин. Атебрин (Acrichinum. Atebrinum)



Дихлоргидрат 2-метокси—6-хлор-9-(α-метил-δ-диэтиламинобутил)-аминоакридина. Являясь сильнодействующим средством, акрихин и объекты, содержащие его, неоднократно были предметом судебнохимического исследования.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е а к р и х и н а. 1. Акрихин (основание при извлечении из щелочного раствора) нерастворим в воде, но легко растворяется при добавлении разведенной соляной кислоты. Получается зеленовато-желтый флуоресцирующий раствор.

2. При добавлении едкого натра из солянокислого раствора выделяется осадок.

3. Солянокислый раствор акрихина дает осадки с общеалкалоидными реактивами.

4. При взаимодействии раствора акрихина с фосформолибденовой или с фосфорновольфрамовой кислотой тотчас же появляется муть, а затем очень быстро обильный аморфный осадок, который через 2—3 минуты переходит в кристаллический. Игольчатые и волосовидные кристаллы зеленовато-желтого цвета образуют сферические сростки, располагающиеся главным образом по краям капли. Реакция прекрасно выходит при содержании 0,5—0,1 мг акрихина в капле раствора (М. Д. Швайкова)¹.

Еще более чувствительным реактивом на акрихин является 10% раствор йодида калия. С растворами йодида калия растворы акрихина дают тотчас же аморфные осадки, которые в течение нескольких секунд переходят в кристаллические. Величина кристаллов иногда недостаточна и тогда наблюдение приходится производить через 20—30 минут. Осадок, получающийся при взаимодействии растворов акрихина и йодида калия, представляет собой сростки из пластинчатых кристаллов светло-желтого цвета в виде розеток различной сложности. В зависимости от количества акрихина в капле раствора иногда все поле зрения бывает усеяно не сростками, а отдельными кристаллами или очень несложными сростками. Кристаллы очень характерны для акрихина. Чувствительность реакции 0,008 мг, что соответствует 8 γ в капле раствора (М. Д. Швайкова).

5. Флуоресцентный метод открытия акрихина. Флуоресценция водных растворов акрихина и риванола очень близка по цвету, но при крайних значениях pH, т. е. при pH=13 и pH=1 цвет флуоресценции растворов акрихина противоположен цвету флуоресценции растворов риванола. Это различие в цвете флуоресценции кислых и щелочных растворов акрихина и риванола можно использовать для их идентификации.

Остаток в чашке растворяют в 5—6 мл 0,1 н. серной кислоты.

Раствор акрихина флуоресцирует желтовато-зеленым светом. Половину раствора переливают в пробирку и подщелачивают. Щелочной раствор акрихина (предполагаются концентрации от 10⁻⁵ до 10⁻⁷ г/мл, в которых осадок не выпадает) флуоресцирует ярким зеленовато-желтым светом. Чувствительность реакции 10⁻⁹ г/мл акри-

¹ Фармация, 1939, № 11, стр. 5—9.

лина. Кислый раствор риванола флуоресцирует ярким зеленовато-желтым светом. Чувствительность реакции 10^{-10} г/мл риванола. Половину раствора переливают в пробирку и подщелачивают. Щелочной раствор риванола флуоресцирует желтовато-зеленым светом. Чувствительность 10^{-9} г/мл (М. П. Костякова).

§ 6. АЛКАЛОИДЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

Из алкалоидов, производных изохинолина, особое токсикологическое и судебнохимическое значение к настоящему времени приобрела группа опийных алкалоидов. В основе молекул опийных алкалоидов лежит изохинолиновое (β -, γ -бензопиридиновое) и тетрагидроизохинолиновое ядра.

Источником получения опийных алкалоидов является опий — высушенный млечный сок недозревших головок опийного мака *Papaver somniferum* из семейства *Papaveraceae*. В других растениях, согласно указаниям проф. А. П. Орехова, эти алкалоиды не найдены.

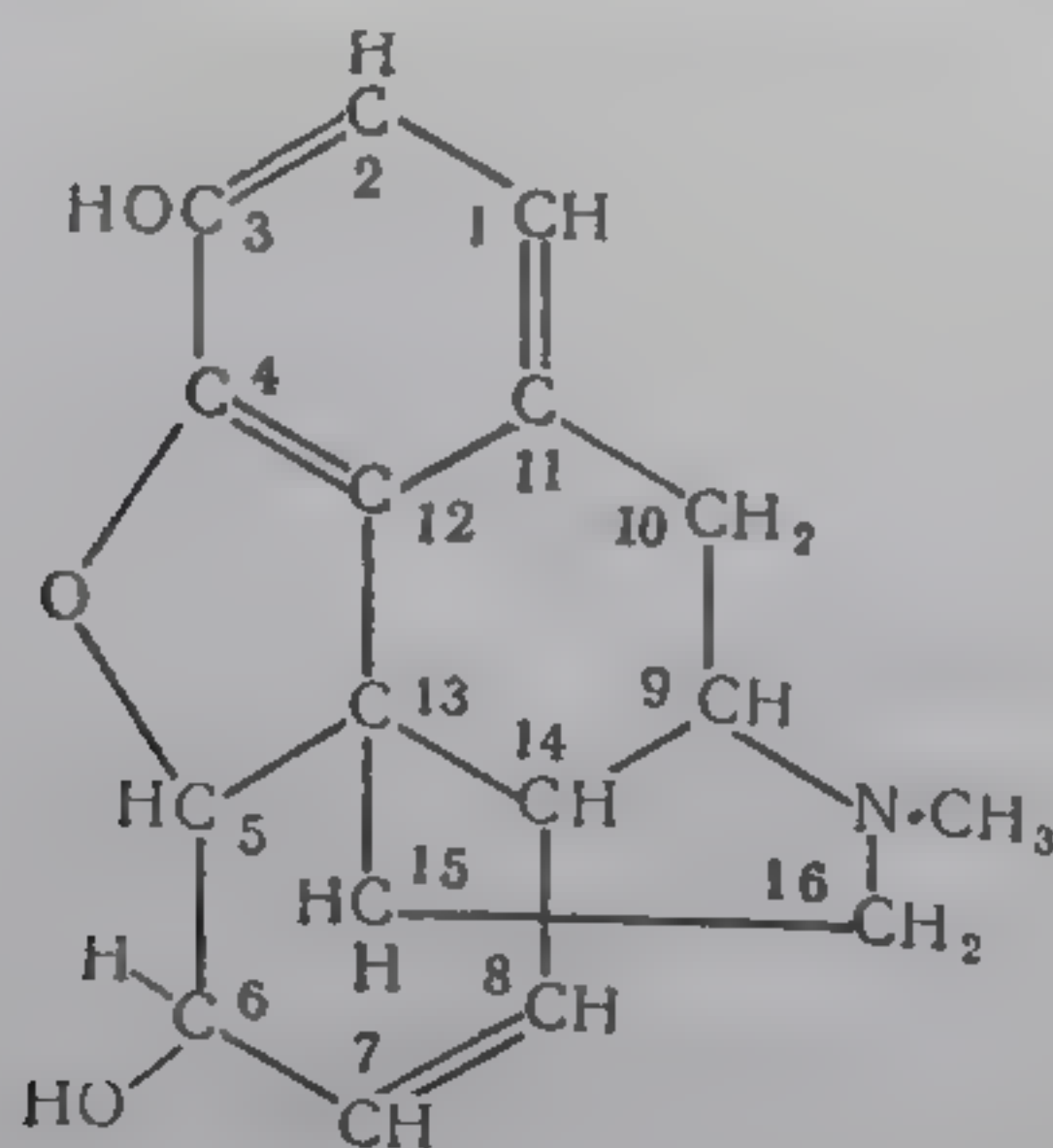
Опий представляет собой комочки или лепешки бурого цвета, горького вкуса, обладающие специфическим запахом и нерастворимые в воде. Алкалоиды в опиуме (в общей сложности более 20) находятся в виде хорошо растворимых в воде солей меконовой, серной и молочной кислот. Наркотин и папаверин как очень слабые основания частично находятся в свободном виде. Содержание алкалоидов колеблется в пределах от 2—3 до 15—20%.

Культура опийного мака в СССР широко распространена в Средней Азии и на Украине. Много опия производится в Китае, Индии, Иране и в странах Среднего Востока, в Балканских странах. Опиум, получаемый в нашей стране, целиком идет для медицинских целей, в то время как в капиталистических странах для медицинских нужд используется всего лишь часть получаемого опия, а остальной идет для курения.

Все алкалоиды, открытые в млечном соке опийного мака, по химической структуре делятся на 4 типа: 1) фенантренизохинолиновые, 2) бензилизохинолиновые, 3) типа протопина, 4) неизученного строения.

А. Алкалоиды, содержащие фенантренизохинолиновый цикл

1. Морфин (Morphinum)



Морфин является главным действующим веществом опия. Указания на наличие в опиуме вещества, кристаллизующегося после извлечения водой, имели место еще в 1803 г. В 1806 г. Сертиорнер выделил алкалоид в чистом виде. Строение морфина выяснено в 1925 г. и только в 1952 г. подтверждено синтезом.

Морфин — кристаллическое вещество. При нагревании до 100° он теряет молекулу кристаллизационной воды, содержащейся в нем, и плавится с разложением при 254° . Плохо растворим в воде (в холодной 1 : 5000, в кипящей — 1 : 500 и в эфире (1 : 7630). Эфир, насыщенный водой, растворяет морфин еще хуже — 1 : 1000. Растворимость морфина в спирте 1 : 30 (в холодном) и 1 : 13 (в кипящем). Бензол и хлороформ также плохо растворяют морфин (1 : 1600 и 1 : 1525), несколько лучше — в амилах. Растворяется в амиловом спирте (1 : 113) и уксусноамиловом эфире (1 : 537). Морфин хорошо растворяется в едких щелочах. Оптически активен — $[\alpha]_D^{25} = +10,9^{\circ}$ (из метилового спирта). Обладает сильно основными свойствами, что объясняется наличием группы $>N \cdot CH_3$. Водные растворы морфина окрашивают лакмус в синий цвет. С кислотами образует хорошо кристаллизующиеся соли. Водные растворы солей имеют нейтральную на лакмус реакцию. Фармакопейным препаратом является главным образом хлоргидрат морфина, *Morphinum hydrochloricum*.

Изолирование морфина из биологического материала животного происхождения сопряжено с чрезвычайными трудностями. Эти трудности вызываются, по-видимому, целой цепью причин: потерями морфина в результате многочисленных операций (это относится в равной степени ко всем алкалоидам), плохой растворимостью морфина в воде и обычно применяемых органических растворителях, превращениями морфина в организме и трупе, прочным связыванием этого алкалоида с белковой молекулой и т. д.

Потери морфина по общему ходу судебнохимического анализа достигают, по исследованиям Т. А. Козлинской, 97—98,5%. А. А. Васильевой удавалось определить по общему ходу исследования 2—3% этого алкалоида, что вполне согласуется с данными Т. А. Козлинской. Применение смеси хлороформа со спиртом 9 : 1 и 10 : 1 или хлороформа с метиловым спиртом вместо одного хлороформа не уменьшает потерь вещества, но приводит к загрязнению остатков, получаемых после извлечения хлороформом из щелочного раствора и удаления органического растворителя, продуктами белкового распада.

Несколько лучшие результаты дает извлечение горячим хлороформом, при помощи которого удается изолировать до 10% морфина. Однако применение нагревания при общем исследовании на алкалоиды может привести к потере таких алкалоидов, как атропин, кокаин и др. Применение изоамилового спирта и уксусноамилового эфира в настоящее время оставлено из-за высокой температуры кипения этих растворителей и их ядовитости.

Таким образом, при судебнохимическом исследовании биоматериала на наличие в нем морфина судебному химику удастся обнаружить лишь ничтожно малую часть его. К тому же это справедливо лишь при условии, что морфин в организме и трупе не подвергается превращениям, что едва ли возможно. Вопросу об улучшении результатов изолирования морфина из биоматериала посвящен ряд работ. Эти работы сводятся либо к поиску лучшего, чем применяемые обычно, растворителя для извлечения морфина, либо к предотвращению окисления морфина в оксидморфин. В последнем случае рекомендуется к исследуемому раствору добавлять в процессе извлечения пирогаллол или объект исследования до извлечения из него алкалоидов нагревать на водяной бане с 5% соляной кислотой для перевода оксидморфина в морфин, что не является оправданным.

Исследование на морфин при общем судебнохимическом анализе обязательно.

Качественное обнаружение морфина. 1. С общеалкалоидными реактивами морфин как основание дает осадки, чаще всего аморфные, редко — кристаллические. Чувствительность морфина к общеалкалоидным реактивам показана в табл. 5.

2. Характерным реактивом для всех опийных алкалоидов является раствор формальдегида в концентрированной серной кислоте (реактив Марки). Морфин с раствором формальдегида в концентрированной серной кислоте дает красно-фиолетовое окрашивание. Такое же окрашивание дает кодеин и некоторые другие алкалоиды и производные морфина (см. табл. 10). Реакция воспроизводится следующим образом: в фарфоровую чашку или на фарфоровую пластинку с остатком щелочного извлечения после удаления органического растворителя наносят с помощью оплавленной стеклянной палочки 1 каплю реактива — тотчас появляется красно-фиолетовое окрашивание. Реакцией удастся обнаруживать до 0,05 γ вещества в пробе.

3. Часть остатка, исследуемого на морфин, растворяют в капле концентрированной серной кислоты и прибавляют крупинку молибдата натрия или аммония (реактив Фреде) — тотчас получается фиолетовое окрашивание, переходящее в бледно-розовое. Чувствительность реакции 0,05 γ в пробе (Е. Кларк).

4. Такое же окрашивание дает раствор ванадата натрия в концентрированной серной кислоте (реактив Манделина).

5. При добавлении к нейтральному раствору исследуемого вещества разведенного свежеприготовленного раствора хлорида окисного железа¹ появляется синее окрашивание (реакции фенольного гидроксила).

Кодеин и другие производные морфина, у которых атом водорода фенольного гидроксила замещен, не дают реакции с хлоридом окисного железа, поэтому реакция с раствором FeCl_3 может служить для отличия морфина, например, от кодеина.

6. Раствор йода в йодиде калия дает при наличии в остатке хлоргидрата морфина характерный кристаллический осадок — сrostки из прямоугольных пластинок красно-оранжевого цвета. Предел чувствительности реакции 0,03 мг, или 30 γ. Осадки иного вида дают атропин, бруцин, гидрастинин, кофеин, пилокарпин, скополамин, стрихнин, тропакочин, физостигмин, хинин и некоторые другие вещества.

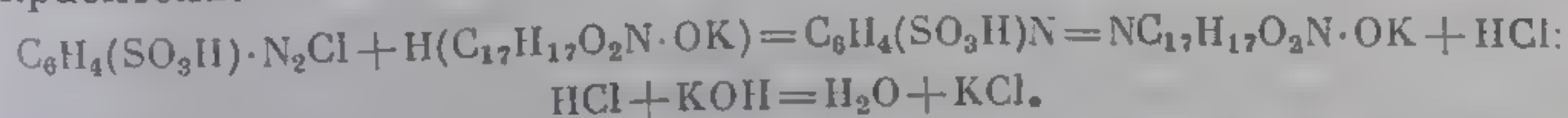
7. Фармакологическое испытание на морфин выходит из круга работы химика и должно производиться специалистом-фармакологом.

8. Вследствие наличия спиртового гидроксила морфин обладает восстановляющей способностью, что иногда используется в аналитической практике.

Количественное определение морфина. Для колориметрического определения малых количеств морфина может служить реакция образования азокрасителя. Сульфаниловая кислота с азотистой кислотой дает соль диазония:

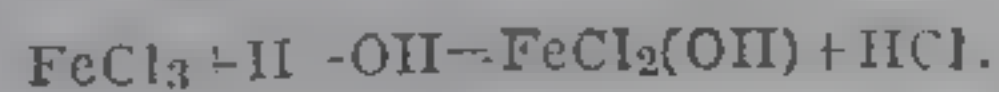


Последняя, реагируя со щелочным раствором морфина, образует азокраситель:



Производство определения. В ряд колориметрических пробирок наливают по 1 мл раствора сульфаниловой кислоты²,

¹ Во избежание разложения раствор хлорида окисного железа должен готовиться из сухого, не расплывшегося препарата:

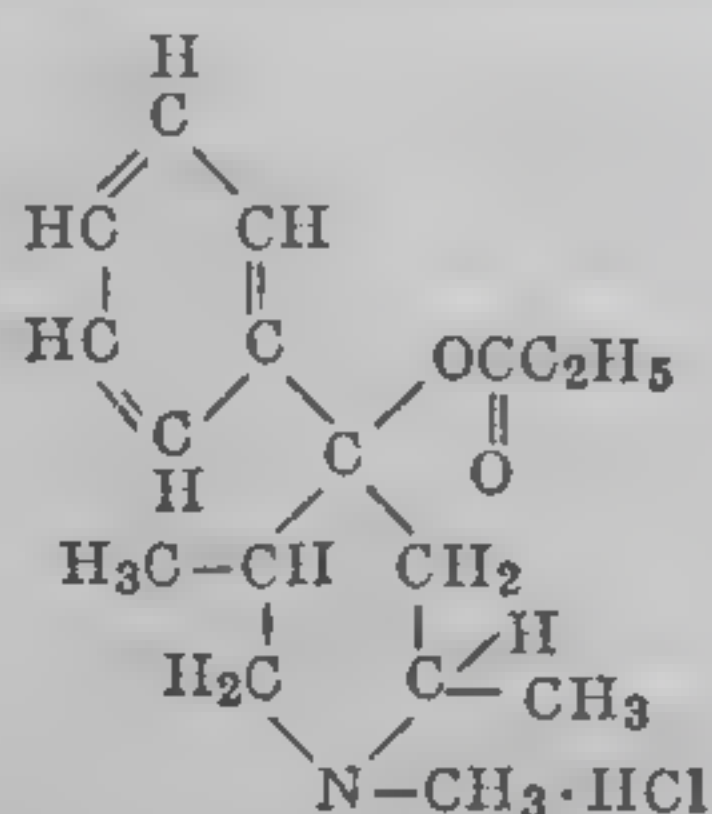


Наличие образующейся кислоты препятствует реакции на фенолы.

² Готовится растворением 1 г сульфаниловой кислоты в 50 мл 7% соляной кислоты.

охлаждают льдом и прибавляют по 5 капель 1% раствора нитрита натрия. Избыток азотистой кислоты удаляют добавлением раствора мочевины (по 1 мл насыщенного 50% водного раствора ее) и испытывают полноту удаления азотистой кислоты йодкрахмальной бумажкой¹. Затем в пробирку при помощи капиллярной пипетки вносят определенные объемы растворов морфина (например, от 0,1 до 5 мл)², а в одну из них — определенный объем раствора остатка по извлечению. Через 3 минуты во все пробирки вносят по 10 капель концентрированного раствора едкого кали — при этом появляется красное окрашивание. Доливают дистиллированной водой до 10 мл, переливают жидкости в сухие пробирки бесцветного стекла, помещают их на 5 минут в водяную баню, нагретую до 50°, и сравнивают окраску исследуемого раствора с окраской полученных стандартных растворов. По окраске судят о количестве морфина в испытуемой пробе.

Некоторые заменители морфина. Промедол. На протяжении ряда лет химики упорно искали такие вещества, которые, обладая анальгезирующими свойствами морфина, были бы свободны от побочных эффектов, вызываемых этим алкалоидом. За последние десятилетия таких веществ синтезировано свыше 100, но не все они имеют практическое значение. Из веществ, вошедших в медицинскую практику, токсикологическое и судебнохимическое значение приобрел промедол³ — хлористоводородная соль 1,2,5-триметил-4-фенилпропионоксиопиридина.



Промедол представляет собой белый кристаллический порошок горького вкуса, растворимый в воде, спирте и хлороформе, нерастворимый в эфире и бензоле. Температура плавления 107—108°.

Применяется как болеутоляющее при болях различного происхождения. Оказывает специфическое действие на кору больших полушарий головного мозга, понижая ее возбудимость. По характеру болеутоляющего действия промедол близок к морфину, но переносится лучше его. Обладает спазматическим действием. Промедол токсичнее морфина, но значительно активнее его.

Со стороны судебноследственных органов неоднократно уже поступали запросы о судебнохимическом доказательстве промедола во внутренних органах трупа человека.

Изолирование промедола. Как показали исследования Р. М. Терниковой⁴, для изолирования промедола возможно применить как экстрагирование подкисленным спиртом, так и извлечение подкисленной водой. Из водных растворов после обычно применяемой обработки промедол извлекается затем хлороформом из щелочных, частично и кислых растворов (дихлорэтан извлекает промедол только из щелочных растворов). Границей изолирования промедола при извлечении спиртом является 0,15 мг на 100 г биоматериала, а водой — 0,5 мг на 100 г биоматериала.

Качественное обнаружение. 1. Промедол дает аморфные осадки с общеалкалоидными реактивами: тапном и раствором йода в йодиде калия при разведении 1 : 1000, фосфорновольфрамовой и кремнефосфорновольфрамовой кислотами при разведении 1 : 3000, растворами пикриновой кислоты, йодида кадмия в йодиде калия и йодида ртути в йодиде калия при разведениях 1 : 10 000, с фосфорномолиб-

¹ Готовится смачиванием растворами йодида калия и крахмального клейстера. Готовая йодкрахмальная бумажка не должна синеть при смачивании разбавленной соляной кислотой, что может иметь место при наличии KJO_3 в растворе KJ .

² Для приготовления стандартных растворов 65,7 мг хлоргидрата морфина растворяют в 100 мл воды. 1 мл такого раствора соответствует 0,5 мг морфина.

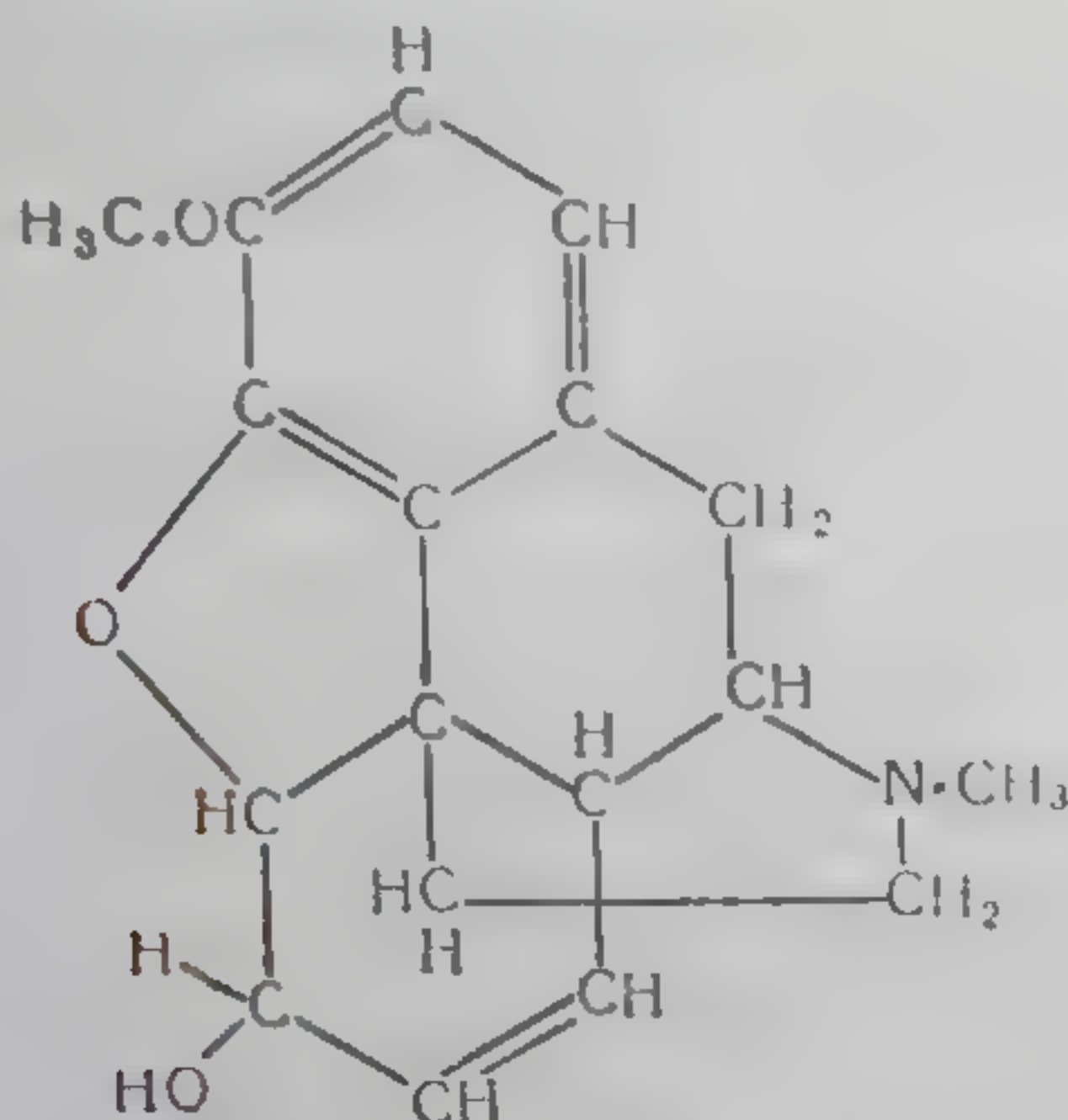
³ Синтезирован в 1948 г. И. И. Назаровым с сотрудниками.

⁴ Аптечное дело, 1957, № 2.

денной кислотой — 1 : 30 000, а с раствором йодида висмута в йодиде калия — 1 : 60 000.

2. С раствором формальдегида в концентрированной серной кислоте (реактив Марки) образует пурпурно красное окрашивание (А. П. Ходасевич¹, Р. М. Терникова). Чувствительность реакции 10 γ при разведении 1 : 3000.

2.- Кодеин (Codeinum)



Судебнохимическое значение кодеина (метилморфина) определяется широким применением его препаратов (Codeinum, Codeinum phosphoricum) в медицинской практике.

Кодеин основание представляет собой кристаллическое вещество, растворимое в холодной (1 : 550) и горячей (1 : 17) воде, легко растворимое в спирте (1 : 2,5), эфире, хлороформе (1 : 0,5) и разведенных кислотах. Почти не растворяется в растворах едких щелочей. Водные растворы кодеина обладают щелочной реакцией на лакмус. Температура плавления 153—155°.

В опиум кодеин содержится в небольших количествах—0,2—2%. Большая часть кодеина, необходимого для медицинских целей, получается метилированием морфина в таких условиях, при которых метилируется лишь один фенольный гидроксил.

Изолирование кодеина из биоматериала происходит несколько легче, чем морфина. В отличие от морфина кодеин экстрагируется органическим растворителем из водных растворов, подщелоченных едким натром (фенольный гидроксил в кодеине метилирован), что используется для отличия и отделения морфина и кодеина друг от друга.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е к о д е и н а. 1. С общекалонидными реактивами, применяемыми в практике судебнохимического анализа, кодеин дает аморфные, реже—кристаллические осадки. Чувствительность реакций показана в табл. 5.

2. С раствором формальдегида в концентрированной серной кислоте образует синие-фиолетовое окрашивание. Обнаруживается 0,05 γ кодеина.

3. С раствором молибдата натрия или молибдата аммония в концентрированной серной кислоте (реактив Фреде) кодеин образует грязно-зеленое окрашивание, переходящее при стоянии в синее. Чувствительность реакции 0,05 мг в пробе (Драгендорф) или 0,1 γ (Е. Кларк).

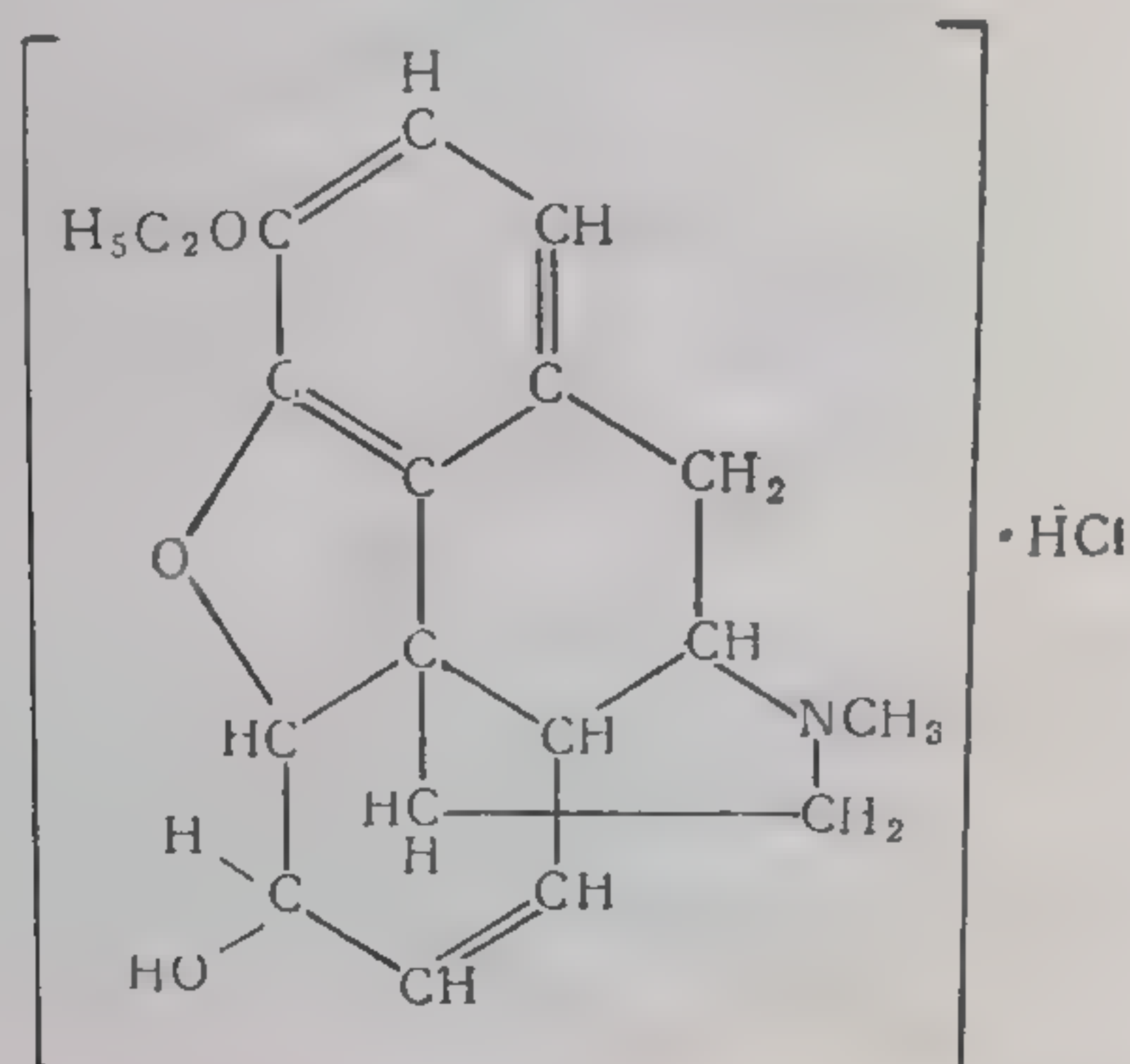
4. Со свежеприготовленным нейтральным раствором хлорида окисного железа кодеин в отличие от морфина окрашивания не дает (отсутствие свободного фенольного гидроксила).

К о л и ч е с т в е н н о е о п р е д е л е н и е к о д е и н а. Для

¹ Аптечное дело, 1955, № 5, стр. 38.

определения малых количеств кодеина, изолированного из биоматериала, специальных методов не разработано. Общие методы количественного определения описаны на стр. 209.

3. Дионин (Dioninum)

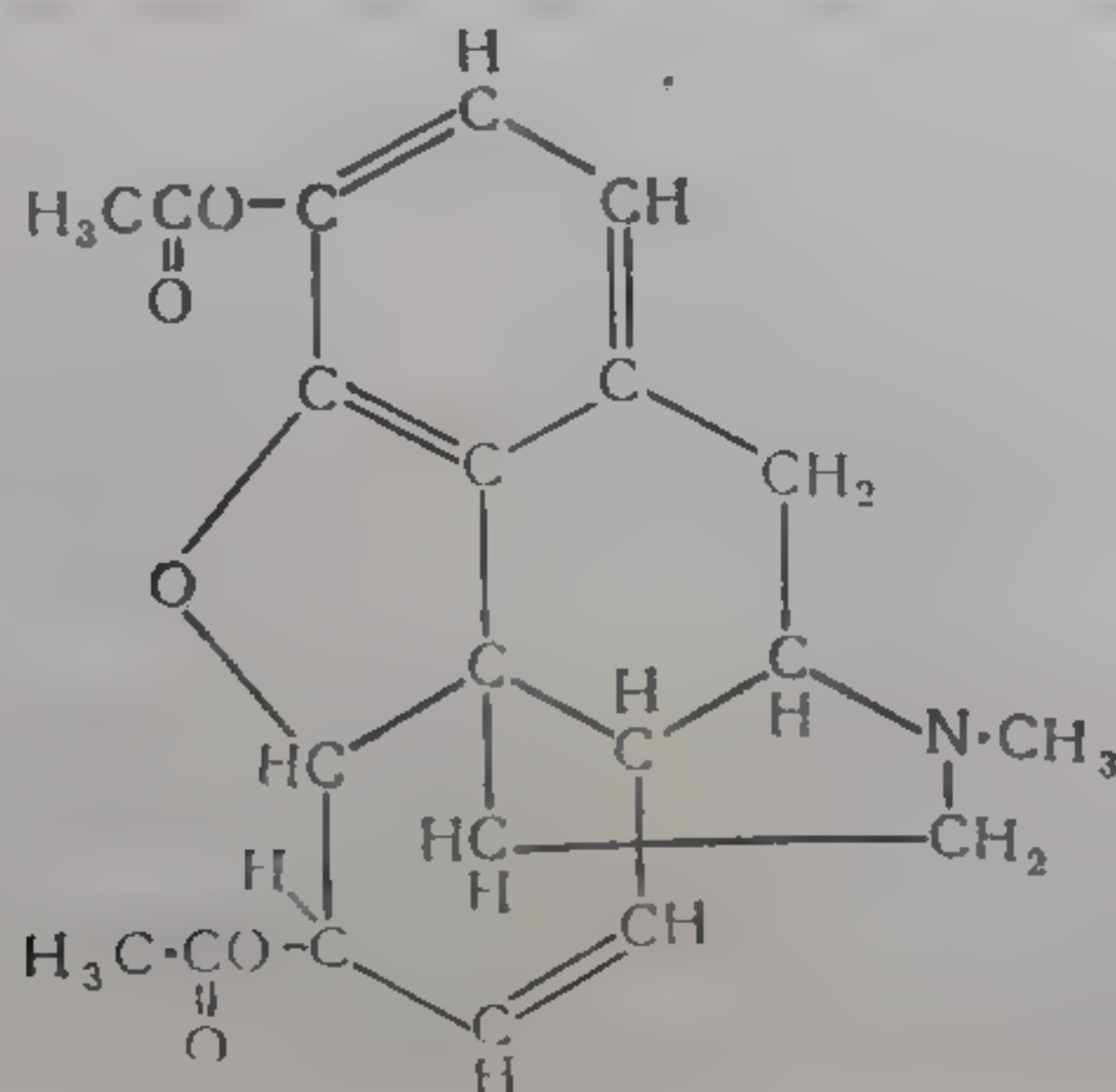


В природе не встречается. По своему строению является хлоргидратом этилморфина, а по свойствам во всем напоминает кодеин. Применяется как заменитель кодеина, а также в глазной практике. Хлористоводородная соль—*Aethylmorphinum hydrochloricum*, применяющаяся в медицинской практике, кристаллизуется с двумя молекулами воды.

Свободный этилморфин плавится при 93° , кристаллизуется в виде блестящих призм, хорошо растворимых в спирте, эфире и хлороформе. В воде растворяется в соотношении 1:280. Из водных растворов при трехкратном извлечении хлороформом, что имеет место при судебнохимическом анализе, удастся извлечь до 99% содержащегося в них дионина.

Качественное обнаружение дионина. По качественным реакциям дионин напоминает кодеин. Некоторым отличием может служить его отношение к раствору формальдегида в концентрированной серной кислоте—появляется зеленое окрашивание, переходящее в синее и затем сине-фиолетовое.

4. Героин, или диацетилморфин хлористоводородный (Heroinum. *Diacetylmorphinum hydrochloricum*)



Героин—синтетический препарат морфина, мало отличающийся от него по своим свойствам. Свободное основание кристаллизуется в виде призм, температура плавления которых 173° ; основание героина совершенно нерастворимо в воде, трудно растворимо в эфире и холодном спирте, хорошо растворимо в горячем спирте и хлорсформе.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е г е р о и н а. Под влиянием щелочей и даже при простом нагревании с водой героин легко расщепляется на морфин и уксусную кислоту, благодаря чему при судебно-химических исследованиях после извлечения подкисленной водой или подкисленным спиртом обнаруживается не героин, а продукт его омыления—морфин.

1. Даже нерасщепленный героин дает все реакции морфина вследствие применения в реактивах концентрированной серной кислоты (под ее влиянием отщепляются ацетильные группы).

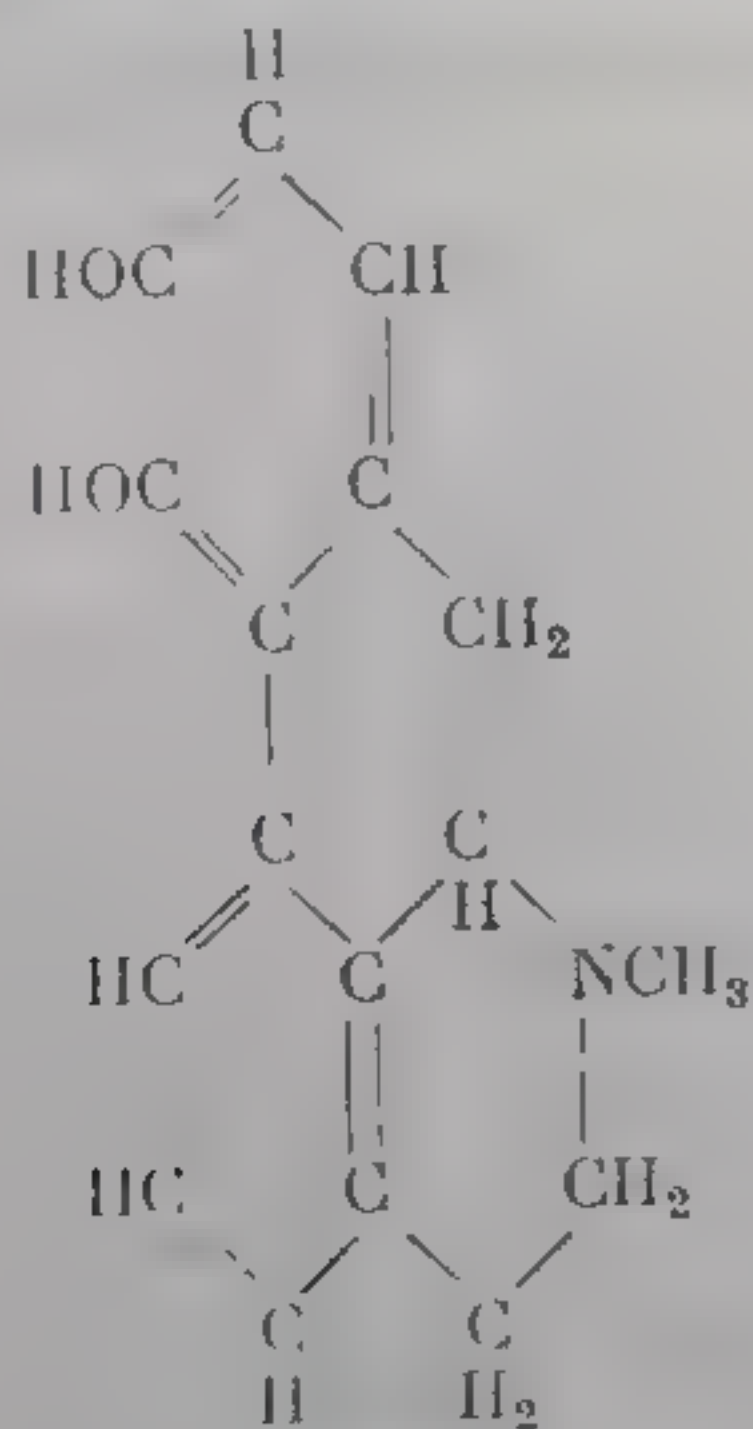
Для отличия героина от морфина может служить реакция, в которой участвует свободный фенольный гидроксил морфина (реакция с хлорным железом), конечно, при условии, что героин еще не омылился.

Для отличия героина от кодеина может служить отношение его к раствору молибденовой кислоты в концентрированной серной — героин при этом реагирует, как морфин, кодеин же дает иное окрашивание (грязно-зеленое, переходящее в синее).

2. Неомылившийся героин дает с H_2PtCl_6 характерный кристаллический осадок из желтых игол, собранных в сфероиды. Чувствительность реакции 0,07—0,05 мг героина в пробе. Реакция не применима к трупному материалу, так как в процессе изолирования героин омыляется.

3. При исследовании героина в чистом виде после реакций, общих с морфином, можно проделать реакцию на уксусную кислоту: героин для этого растворяют в спирте, прибавляют концентрированной серной кислоты и смесь нагревают на водяной бане—ощущается запах уксусноэтилового эфира.

5. Апоморфин (Апоморфинум)



В природе апоморфин в свободном виде не встречается, является продуктом окисления морфина—синтетическим препаратом его. По химической природе относится к двухатомным фенолам.

Медицинский препарат апоморфина представляет собой белый кристаллический порошок, растворимый в воде и спирте 1 : 50, почти нерастворимый в эфире и хлороформе.

Характерной особенностью апоморфина является его способность к окислению, особенно в щелочном растворе. Продукты окисления апоморфина окрашены от пурпурно-красного до зеленовато-черного цвета. Окраска хлороформного извлечения в зеленый или черно-зеленый цвет

в процессе изолирования алкалоидов при судебнохимических исследованиях является обычно поводом для исследования материала на наличие апоморфина. Исследования биоматериала на апоморфин могут проводиться также и при специальных запросах судебноследственных органов.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е а п о м о р ф и н а.

1. Остаток по испарении хлорформного извлечения растворяют в воде, слабо подщелачивают карбонатом натрия и осторожно (по каплям) прибавляют спиртовой раствор йода (йодную настойку)—появляется зеленое окрашивание. При взбалтывании жидкости с эфиром последний окрашивается в пурпурно-красный цвет, причем водный слой сохраняет зеленую окраску.

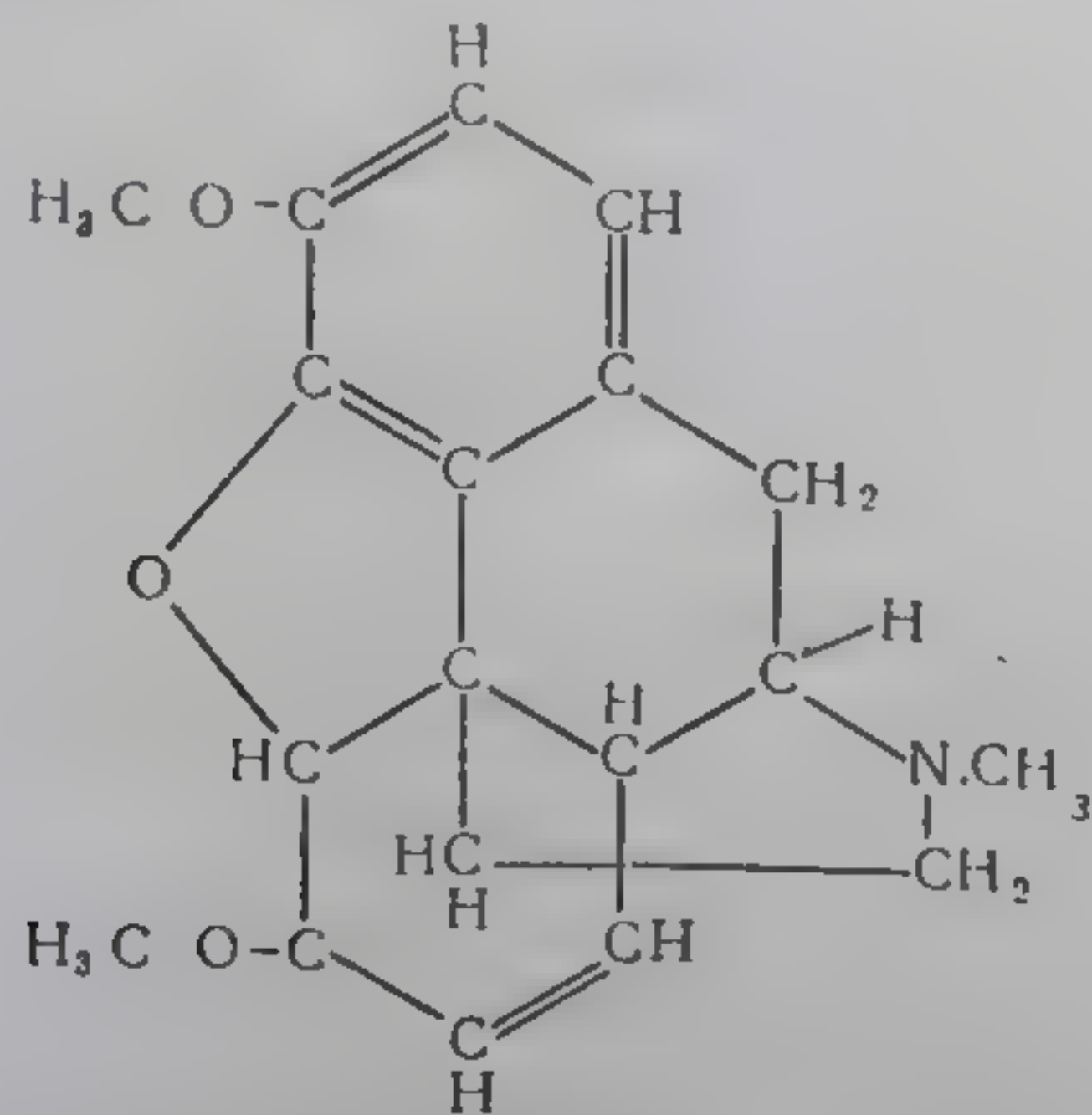
2. Молибденовая кислота в присутствии концентрированной серной дает с апоморфином грязно-зеленое окрашивание. Обнаруживается до 0,1 γ вещества в пробе (Е. Кларк). Апоморфин, подвергнутый предварительному действию воздуха, может принять слабо фиолетовую окраску.

3. Раствор формальдегида в концентрированной серной кислоте дает фиолетовое окрашивание, быстро переходящее в черно-зеленое. Окрашивание можно наблюдать еще при содержании 0,1 γ вещества в пробе.

4. Раствор хлорного железа дает сначала розово-красное окрашивание, которое довольно быстро переходит в фиолетовое, а затем в черное.

Т о к с и к о л о г и ч е с к о е з н а ч е н и е а п о м о р ф и н а.
В отличие от морфина апоморфин не обладает аналгетическим действием. Он оказывает сильное возбуждающее действие на центральную нервную систему и особенно—на рвотный центр в продолговатом мозгу. Применяется в качестве рвотного, отхаркивающего и при лечении алкоголизма. Наблюдаются случаи идиосинкразии к этому веществу. При неправильном применении апоморфина имели место отравления.

6. Тебаин (метилловый эфир кодеина)



Тебаин

Тебаин является одним из наиболее токсичных алкалоидов опия, обладает сильным судорожно-конвульсивным действием, благодаря чему в медицине не используется. Применяются продукты его облагораживания—текодин, кодеин и дикодид. Объектом судебнохимического исследования тебаин пока не являлся вследствие малой доступности препарата для широких слоев населения. Реакции окрашивания тебаина видны из табл. 10.

Реакции окрашивания алкалоидов, производных изохинолина¹

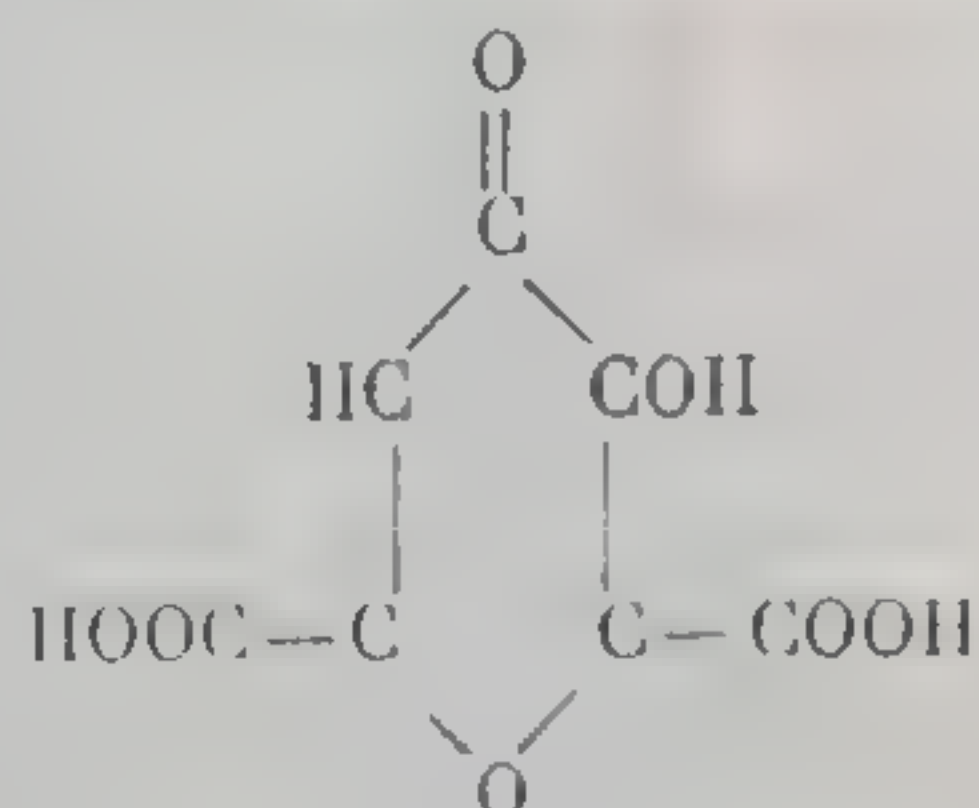
№ п/п	Алкалоид	Концентрированные кислоты			Концентрированная H ₂ SO ₄ и HCON	Концентриро- ванная H ₂ SO ₄ и MoO ₃	Концентри- рованная H ₂ SO ₄ и WO ₃
		H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ SO ₄ и HNO ₃			
1	Морфин	Бесцветное	Кроваво-крас- ное → желтое	Желтое	Фиолетовое	Фиолетовое	Фиолетовое → сине-фиоле- товое Зелено-синее
2	Кодеин	То же	Желто-крас- ное	Желто-бурое → грязно-зеленое	Фиолетовое → синее	Зеленое → синее	Зелено-синее
3	Дионин	Нехарактерное, грязно-желтое	Оранжевое	Грязно-желтое → зеленое → синее	Зеленое → синее → сине-фиолетовое	Зеленое	Красное
4	Героин	Светло-синее	Слабо желтое	Грязно-желтое → зеленое → синее	Пурпурно-красное	Пурпурно-крас- ное Зеленое → фиолетовое	Фиолетовое Красное
5	Апоморфин	Бесцветное	Кроваво-крас- ное	Кроваво-крас- ное	Фиолетовое → черно- зеленое		
6	Тебаин	Кроваво- красное → желтое → красное					
7	Папаверин	Сине-фиолетовое	Желто-оранже- вое	Темно-красное	Вишне-красное → оранжевое	Сине-фиолето- вое → желтое	Сине-зеле- ное → синее
8	Наркотин	Желтое → оранжевое → вишнево-крас- ное	Желто-красное → бесцветное	Оранжево-крас- ное	Фиолетовое → грязно-фиолетовое	Зеленовато- синее → зеленое	Красное → карминово- красное
9	Нарцеин	Бурое → кроваво-крас- ное (при стоя- нии)	Желтое → бурое	Зеленовато- бурое	Красно-бурое	Желто-бурое	Фиолетовое

¹ В рамку взяты наиболее характерные окрашивания для того или иного вещества.

7. Судебнохимическое доказательство отравления опиумом

При обнаружении морфина может возникнуть вопрос, не является ли причиной отравления в том или ином случае не морфин, а опий (опий содержит в среднем около 10% морфина).

Обнаружение опия сводится главным образом к обнаружению меконовой кислоты, являющейся производным пирона, с которой морфин связан в растении, и наркотина, сопровождающего морфин в опии в значительных количествах. Формула меконовой кислоты:



Меконовая кислота в организме довольно быстро разлагается, в связи с чем обнаружение ее не всегда возможно, особенно при поступлении в организм сравнительно небольших количеств опия.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е м е к о н о в о й к и с л о т ы. Для специального исследования на меконовую кислоту испытуемый материал или остаток по испарении хлороформной вытяжки из кислого раствора настаивают со спиртом, подкисленным соляной кислотой. Вытяжку фильтруют и выпаривают досуха.

Остаток обрабатывают водой, фильтруют и фильтрат повторно взбалтывают в делительной воронке с бензолом для удаления посторонних веществ, водную жидкость кипятят с избытком жженой магнезии MgO для перевода меконовой кислоты в магниевую соль. Раствор фильтруют горячим, слабо подкисляют разведенной соляной кислотой и прибавляют раствор хлорида окисного железа—появляется буровато-красное или кроваво-красное окрашивание.

Окрашивание не исчезает при нагревании (отличие от ацетата железа), а также при действии золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 (отличие от роданата железа FeNCS). Имеются указания, что меконовую кислоту можно обнаружить этим способом при наличии 0,05 г опия.

Такое доказательство меконовой кислоты возможно не столько в частях трупа, сколько в рвотных массах, остатках пищи, в различных препаратах, в которые может входить опий, и в моче.

Т о к с и к о л о г и ч е с к о е з н а ч е н и е м о р ф и н а, его гомологов и производных. Как морфин, так и большинство его производных являются ядами центральной нервной системы и даже в небольших количествах действуют избирательно на кору головного мозга и дыхательный центр продолговатого мозга. При малых количествах морфина и других препаратов опия происходит паралич центров коры головного мозга, воспринимающих болевую чувствительность. Наступает спокойный, глубокий сон. Отсюда старое название «морфий» в честь бога сна Морфея. Лишь позднее морфий стали называть морфином по аналогии с другими алкалоидами.

Характерным проявлением действия морфина на кору головного мозга является состояние эйфории, что может привести к болезненному пристрастию к этому веществу—морфинизму—крайне тяжелому заболеванию.

Морфинизм (опиомания) имеет судебное и судебно-медицинское значение, так как морфинисты способны на всякое преступление для того, чтобы достать морфин. Дозы алкалоида, переносимого ими, превышают несколько смертельных доз и доходят до 3—4 г в сутки.

Чувствительность различных животных к морфину не одинакова, а у некоторых его наркотическое действие почти неуловимо. Хорошо известна закономерность: чем выше организована центральная нервная система, тем чувствительнее реагирует она на морфин.

Симптомы острого отравления морфином наступают обычно быстро, иногда уже через несколько минут, реже—после 1—2 часов. Первые симптомы отравления морфином выражаются в головокружении, затемнении сознания, сонливости, которая переходит в неудержимое стремление спать, после чего наступает потеря чувствительности, сознания, развитие коллапса. Если больному в состоянии тяжелого коллапса не оказана помощь, то дыхание становится очень слабым, и смерть при острых отравлениях морфином наступает от паралича дыхания.

Смертельная доза морфина при приеме внутрь различными авторами указывается различная—от 0,1 до 0,5 г. В некоторых случаях смерть может наступить при приеме 0,06 г, а иногда человек переносит и большие дозы. Чувствительность к морфину колеблется в больших пределах в зависимости от индивидуальности. Очень чувствительны к морфину и препараты опия дети. У грудных детей уже одна капля опийной настойки может вызвать опасное для жизни отравление. Гадамер, например, указывает, что при использовании отвара незрелых головок мака («чая сна» или «сока сна») нередко происходили отравления со смертельным исходом.

Кодеин и дионин благодаря введению метильной (этильной) группы в фенольный гидроксил, а также папаверин и наркотин значительно менее токсичны, чем морфин. Они обладают слабым наркотическим действием, в связи с чем являются более слабыми болеутоляющими средствами, но зато сильнее, чем морфин, эти алкалоиды парализуют средний отдел головного мозга. Токсические дозы кодеина, как указывают некоторые данные, могут привести к судорогам вследствие действия на спинной мозг. Кодеин и дионин применяются в качестве средств, успокаивающих кашель. Ни кодеин, ни дионин, кроме того, используется в глазной практике. Ни кодеин, ни дионин не вызывают эйфории и не дают болезненного привыкания к ним. Героин, наоборот, способен вызывать привыкание, известное под названием «героинизм» и соответствующее морфинизму.

Апоморфин при подкожном введении маленьких доз (5—10—20 мг) уже через несколько минут действует на первый центр и вызывает тошноту и рвоту, которая может повторяться несколько раз. Апоморфин применяется в качестве рвотного и отхаркивающего, а также при лечении алкоголизма. Большие дозы апоморфина вызывают состояние возбуждения, сильного беспокойства и могут закончиться параличом полушарий и продолговатого мозга.

Острое отравление аноморфином выражается в потере сознания, чувстве удушья, рвоте. В тяжелых случаях наступает коллапс, холодный пот, хрипение. Смерть от паралича модулярных центров. Максимальная летальная доза, указываемая ФVIII, — 0,01 г, однако и 0,8 мг иногда могут вызвать сильное отравление.

Тебалин по своему действию стоит ближе к стрихнину.

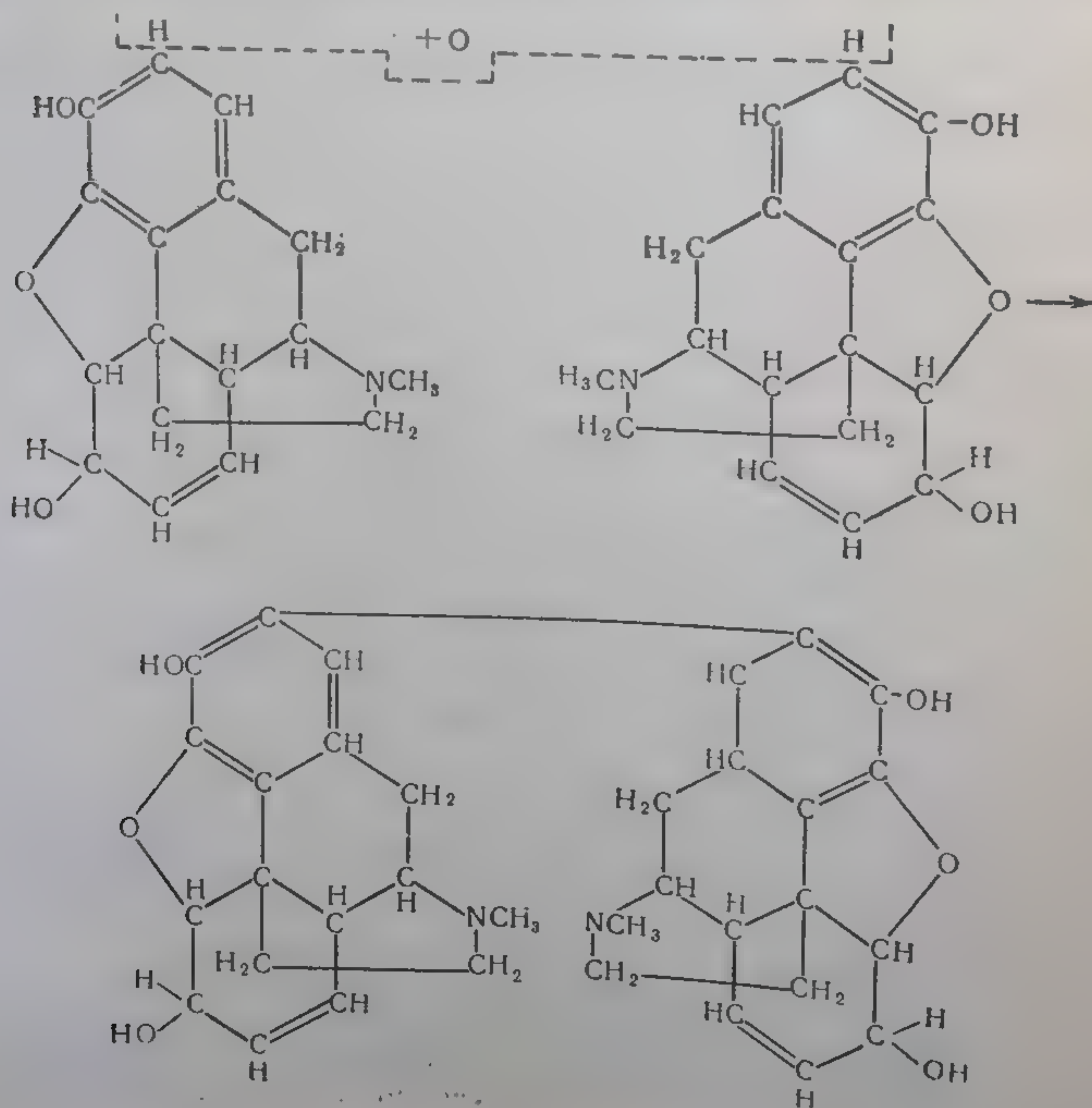
Хотя вопрос о судьбе морфина, а тем более его гомологов и производных полностью еще не изучен, известно, что при острых отравлениях морфином, введенным внутривенно, он очень быстро исчезает в крови, а концентрация его в организме прогрессивно снижается. Полагают, что значительная часть морфина выделяется слизистой оболочкой желу-

дочно-кишечного канала, другая часть (до 30%) поступает в органы: печень, где подвергается превращению в неядовитые соединения, почки, легкие, слюну, желудок. В головной и спинной мозг морфин поступает в виде оксидиморфина¹, где прочно связывается с липоидами головного мозга, вызывает сильное функциональное расстройство клеток головного мозга, а затем разрушается.

Патологоанатомическая картина при отравлениях морфином (отравления другими производными этой группы сравнительно редки) не характерна. При отравлениях опием иногда обнаруживаются остатки опиума в желудке или специфический запах. Явления асфиксии наблюдаются не всегда. Иногда наблюдается кровь в сердце в виде свертков, отек мозга и легких, гиперемия мозга, переполнение мочевого пузыря.

Судебнохимическому исследованию в случаях отравления морфином принадлежит немалая роль. Учитывая распределение морфина в организме, для исследования внутренних органов при отравлениях этим алка-

¹ Оксидиморфин (оксиморфин, псевдоморфин, дегидроморфин, формин) был выделен из опиума Пельтье еще в 1835 г. Он легко образуется из морфина при действии слабых окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, HNO_3 и др.). Однако при действии восстановителей обратно в морфин не превращается. Оксидиморфин — бесцветный, микрористаллический порошок, плавится при 327° с разложением, трудно растворимый в обычных органических растворителях, легче — в анилине, пиридине, бензиловом спирте. Оксидиморфину приписывают строение:



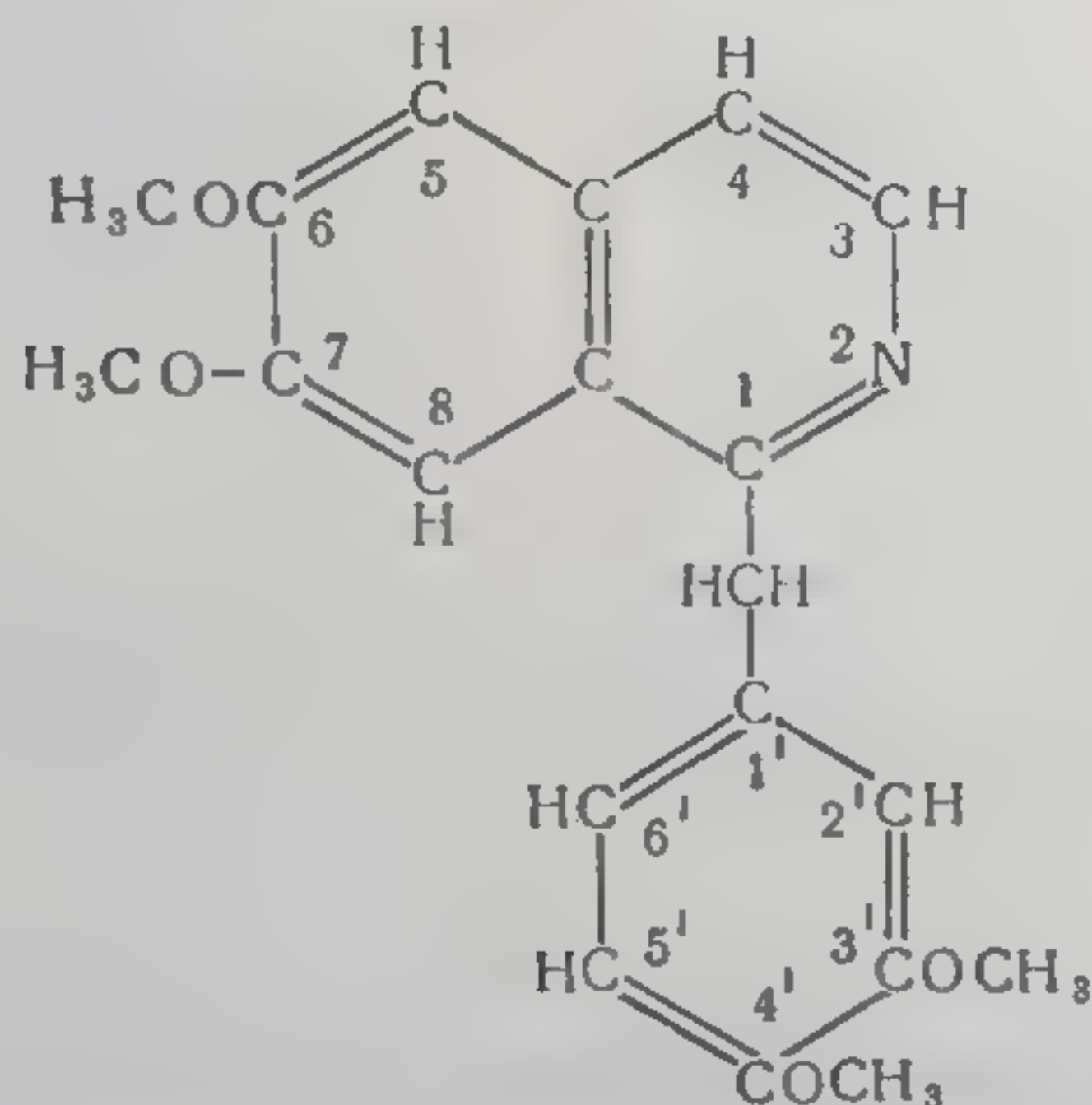
А. П. Орехов подвергает сомнению приведенные формулы.

лоидом следует направлять желудок и кишечник с содержимым, печень, селезенку, почки, легкие, кровь, мочу, а также головной и спинной мозг.

Б. Алкалоиды, содержащие ядро бензилизохинолина

Вторая группа алкалоидов опия, производные бензилизохинолина, имеет меньшее судебнохимическое значение и малочисленна. В настоящее время судебнохимический интерес представляет только наркотин. Не исключена возможность, что вследствие большого распространения в медицинской практике приобретет токсикологическое и судебнохимическое значение и папаверин.

1. Папаверин, или 6,7,3',4'-тетраметоксн-1-бензилизохинолин (Papaverinum)



Папаверин содержится в опии в количестве 0,4—0,1%. Является слабым третичным основанием (константа диссоциации $K=10^{-8,1}$). Представляет собой бесцветные ромбические призмы или иглы; температура плавления 147°. Нерастворим в воде, в щелочах. Трудно растворяется в спирте, легко — в хлороформе. Большинство солей папаверина трудно растворяется в воде, но растворимо в спирте. Щелочи NaOH, NH_4OH , Na_2CO_3 и NaHCO_3 осаждают папаверин из его растворов.

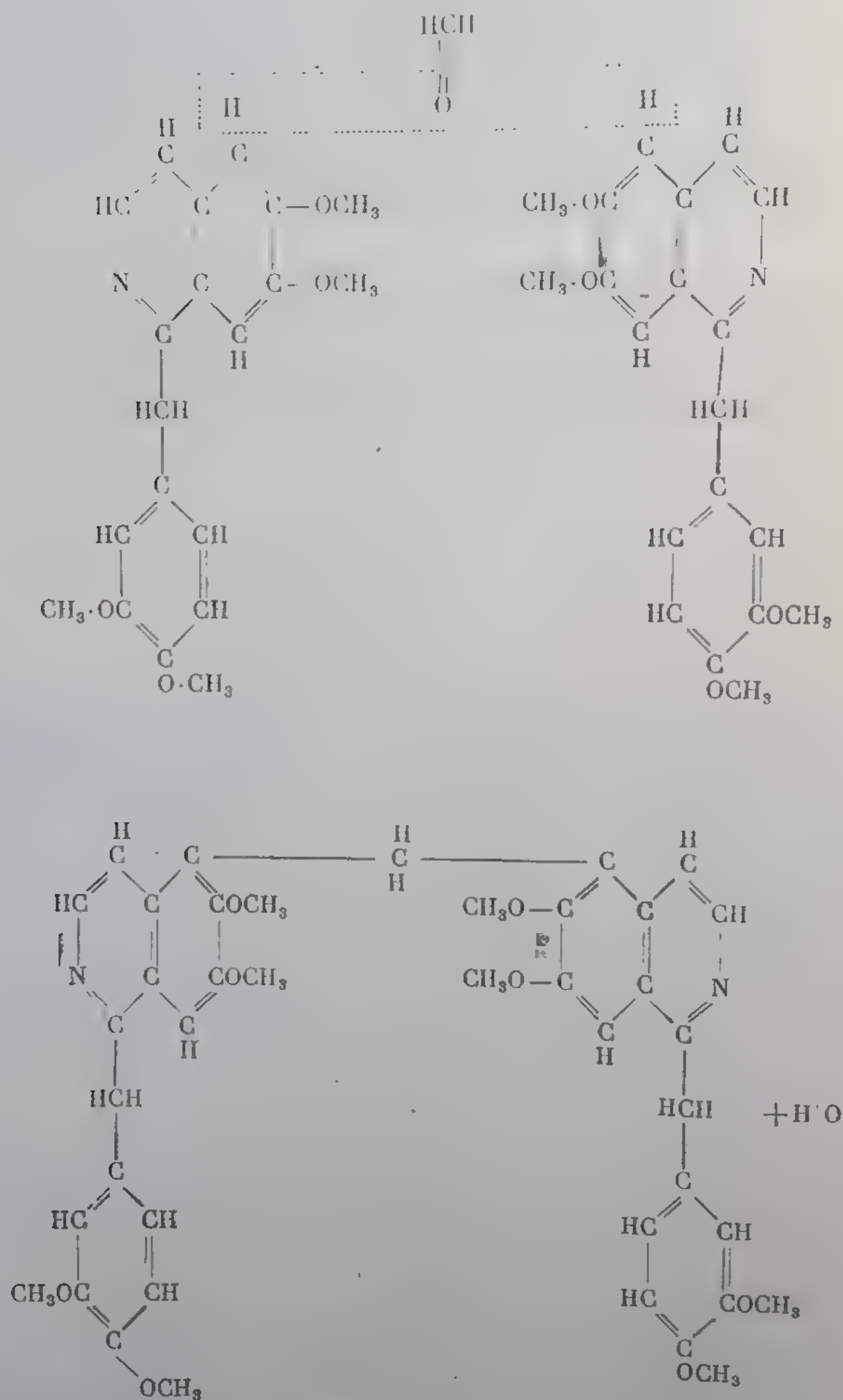
Хлоргидрат и сульфат папаверина применяются в медицине в качестве антиспазматиков—веществ, предупреждающих и снимающих спазм гладкой мускулатуры. Как слабое основание папаверин извлекается хлороформом не только из щелочных, но и из кислых растворов.

Качественное обнаружение папаверина.
1. С большинством общеалкалоидных реактивов—фосфорновольфрамовой, кремнефосфорновольфрамовой кислотами, раствором йода в йодиде калия и др.—папаверин дает осадки.

2. Из реакций окрашивания наиболее характерными являются:
а) реакция с раствором формальдегида в концентрированной серной кислоте (реактив Марки)—пурпурно-красное окрашивание; б) реакция с фосфомolibденовой кислотой—также пурпурно-красное окрашивание; в) от действия водного раствора йода папаверин окрашивается в красный цвет. Реакцией можно обнаружить до 0,1 мг папаверина.

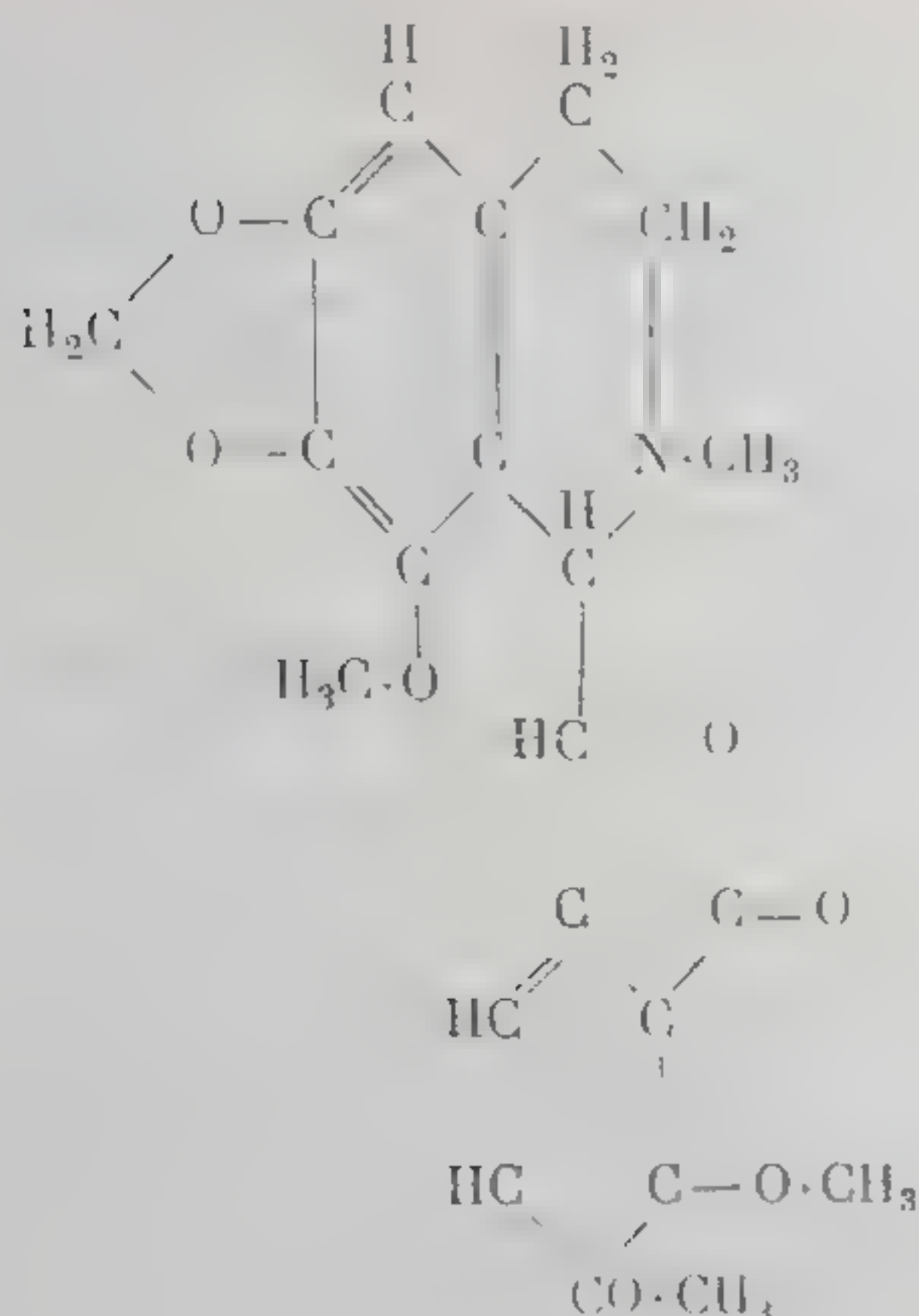
3. Сравнительно новой реакцией для качественного обнаружения и количественного (колориметрического) определения является реакция, предложенная О. Н. Соболевой и заключающаяся в том, что на исследуемое вещество действуют формалинсерной кислотой (реактив Марки). Метиленбиспапаверин, получившийся при этом взаимодействии, затем

окисляют бромной водой, продукт окисления растворяют в спирте и к раствору добавляют аммиак—образуется стойкое фиолетовое окрашивание, служащее для качественного обнаружения и количественного колориметрического определения алкалоида. Реакция дает положительный результат еще при разведении 1 : 200 000.



Метиленбиспалаверин

2. Наркотин (Narcotinum)



Наркотин входит в состав алкалоидов опия в количестве 0,75—9%. Обладает более слабым, чем морфин, действием на организм. Судебнохимическое значение наркотин имеет при судебнохимическом доказательстве наличия опия, так как в значительных количествах сопровождает морфин в растении.

Наркотин представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 176°, нерастворимое в воде и легко растворимое в спирте, эфире, хлороформе. Используется как исходное вещество для синтеза котарнина, стиптицина и гидрастинина. Является слабым третичным основанием (константа диссоциации $K = 10^{-7,83}$), а потому экстрагируется как из щелочных, так и из кислых растворов.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е н а р к о т и н а .

1. Концентрированная серная кислота растворяет наркотин с зеленовато-желтым окрашиванием, скоро переходящим в желто-красное, а затем, через несколько дней,—в вишнево-красное.

2. Концентрированная серная кислота, содержащая молибденовую, хотя и дает вначале нехарактерное синевато-зеленое окрашивание, но при избытке молибдата аммония или натрия окрашивание переходит, особенно после умеренного нагревания, в вишнево-красное.

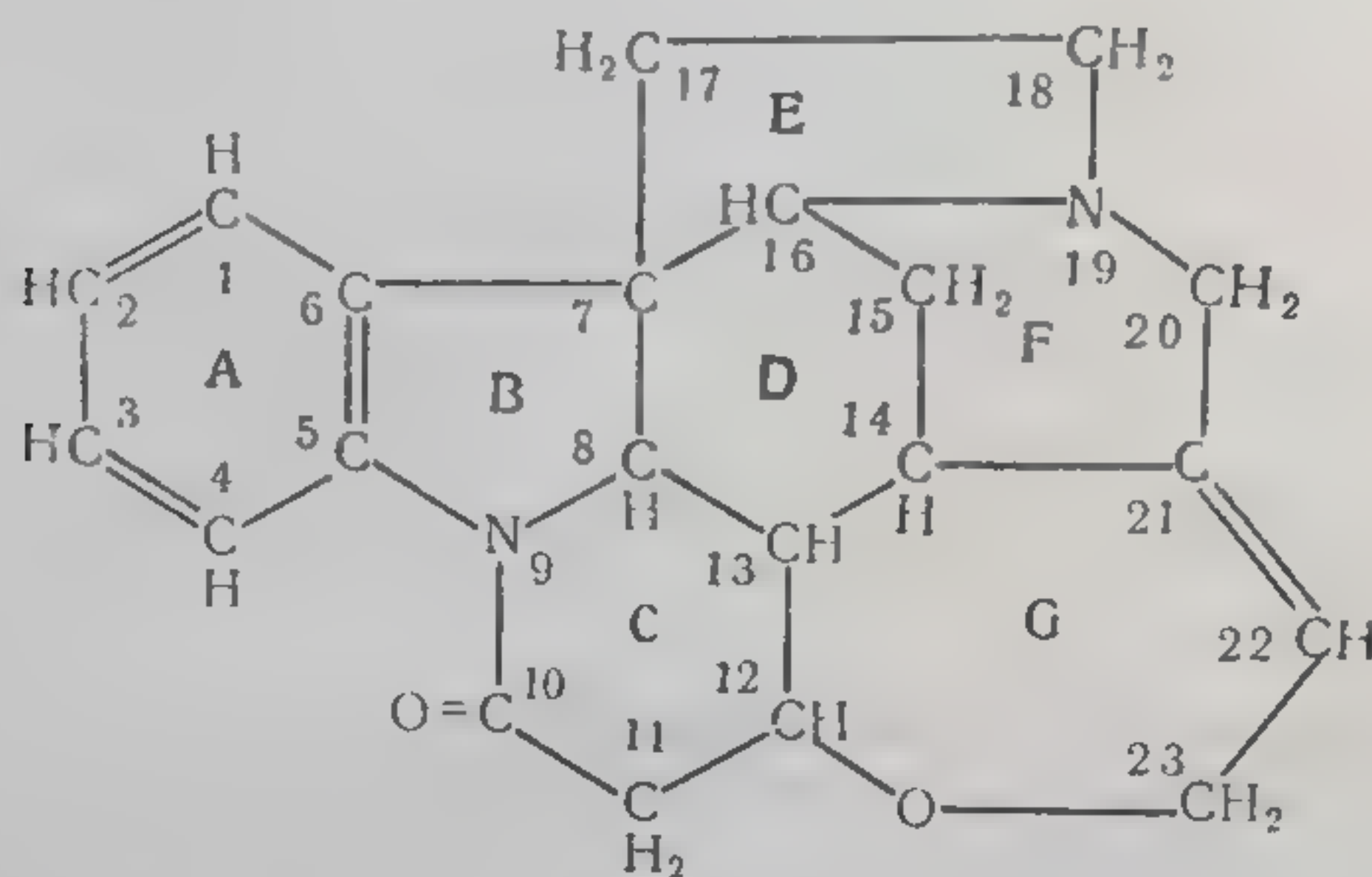
3. Концентрированная серная кислота, содержащая формальдегид, дает фиолетовое окрашивание, быстро переходящее в зеленое и желтое.

Мы видим, что первая реакция наиболее характерна для наркотина, но и она при наличии посторонних веществ не является достаточно доказательной. Для нахождения наркотина имеет значение отделение морфина при помощи растворения его в избытке едкого натра. Отделение основано на фенольном характере морфина, дающего с едким натром фенолят (морфолят), нерастворимый в хлороформе. Для этого остаток по извлечению хлороформом из щелочного раствора обрабатывают небольшим количеством очень разведенной соляной кислоты, подщелачивают едким натром и повторно извлекают небольшими порциями хлороформа. Хлороформную вытяжку фильтруют, хлороформ испаряют и с остатками производят реакции на наркотин.

§ 7. АЛКАЛОИДЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА (БЕНЗОПИРРОЛА)

Из довольно многочисленного класса алкалоидов, производных индола, токсикологический интерес к настоящему времени приобрели сравнительно немногие: стрихнин и сопутствующий ему в растениях брудин, затем эзерин или физостигмин, значение которого в токсикологическом отношении все уменьшается. Некоторый токсикологический интерес имеют алкалоиды спорыньи, хотя запросы о производстве судебно-химических исследований на наличие последних в настоящее время встречаются исключительно редко.

1. Стрихнин (Strychninum)



Стрихнин—главный алкалоид довольно многочисленных видов *Strychnos* (чилибухи) семейства *Loganiaceae*. Растения рода *Strychnos* встречаются на островах Зондского архипелага, Филиппинских островах и издавна известны своей ядовитостью.

Стрихнин выделен впервые Пеллетье и Кавенту в 1818 г. из семян *Strychnos Nux vomica* L. (протитые орешки). В семенах *Strychnos Nux vomica* L. и бобах Игнатия (*Strychnos Ignatii* Berg) стрихнин и брудин содержатся в количестве 2—3%. Из растений видов *Strychnos* выделен и ряд других алкалоидов, не имеющих токсикологического значения.

На изучение структуры стрихнина положено много трудов ученых разных стран. Приведенная выше формула строения предложена в 1950 г. на основании изучения превращений стрихнина и отвечает его свойствам. Однако и эта формула строения еще не подтверждена синтезом.

Стрихнин-основание представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 268—290° (что зависит от скорости нагревания). Основание алкалоида плохо растворимо в воде (1 : 6000 при 25°) и эфире (1 : 5500 при 25°), легко растворяется в 90% спирте (1 : 110 при 25° и 1 : 28 при 60°) и бензоле и очень хорошо — в хлороформе (1 : 6 при 25°). Водные растворы стрихнина имеют щелочную реакцию на лакмус и обладают горьким вкусом даже при разведении 1 : 700 000. Стрихнин образует соли с одним эквивалентом кислоты за счет третичного азота. Фармакопейным препаратом является *Strychninum nitricum* — бесцветные блестящие иглы, растворимые в воде 1 : 42, спирте 1 : 120 и хлороформе 1 : 156 при 25°.

Для изолирования стрихнина из биоматериала при судебнохимических исследованиях применяют извлечение подкисленным спиртом или подкисленной водой. Второй метод изолирования более чувствительный. Если границей обнаружения стрихнина при изолировании водой является 1 мг вещества на 100 г биоматериала, то при изолировании подкисленным спиртом алкалоид обнаруживается только в количествах, превышающих 2 мг на 100 г биоматериала.

Делались попытки применить для изолирования стрихнина из биологического материала электролиз (Р. Фабр, С. Х. Бабич, И. В. Соколова)¹. Для судебнохимических целей этот метод, однако, не изучен в достаточной степени.

При экстрагировании хлороформом водных извлечений, получающихся в ходе судебнохимического анализа, судебному химику необходимо учитывать, что стрихнин как слабое основание (константа диссоциации его солей $K=10^{-6}$) может экстрагироваться органическим растворителем не только из щелочных, но и из кислых растворов. При малых количествах стрихнина в объекте исследования он может при недостаточном подкислении полностью перейти в кислое хлороформное извлечение, что должен учитывать судебный химик (Н. А. Валяшко и В. А. Развадовский, А. И. Портнов, А. А. Васильева, Н. А. Валяшко и Т. В. Марченко).

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е с т р и х н и н а. 1. Как основание стрихнин дает аморфные или кристаллические осадки со многими из общеалкалоидных реактивов. Наиболее чувствительными для него являются: раствор йодида висмута в йодиде калия 1 : 400 000; йодида ртути в йодиде калия 1 : 100 000, фосфорновольфрамовой кислоты 1 : 600 000 и др. С некоторыми из этих реактивов, например с раствором йодида ртути в йодиде калия, золото- и платинохлористоводородными кислотами, пикриновой кислотой, стрихнин образует кристаллические осадки.

2. Одной из наиболее характерных аналитических реакций обнаружения стрихнина является реакция его с бихроматом калия в концентрированной серной кислоте. Для этого часть остатка по испарении хлороформа от извлечения из щелочного раствора смешивают при помощи стеклянной палочки в фарфоровой чашечке (на крышечке от фарфорового тигля или на специальной фарфоровой пластинке) с каплей концентрированной серной кислоты (во избежание обугливания удобно брать смесь серной кислоты и воды 5 : 1) и вносят небольшой кристаллик бихромата калия. При осторожном движении кристалла палочкой или покачивании самой чашечки появляется окрашивание в виде характерных струек синего цвета, переходящего более или менее быстро в фиолетовый, красный и затем исчезающий. Чувствительность реакции 0,001 мг, или 1 μ .

Другие окислители—двуокись марганца, марганцовокислый калий, окись церия, красная кровяная соль, перекись свинца—дают такой же эффект, получающийся в результате окисления стрихнина. Отрицательное влияние оказывают морфин, бруцин, большие количества хинина и антифебрин.

3. Серная кислота, содержащая ванадиевую кислоту (концентрированная серная кислота и ванадат аммония), дает со стрихнином сине-фиолетовое окрашивание, которое переходит затем в пурпурное и красное.

Необходимо отметить, что 3-й реакции, а также 2-й может мешать антифебрин, дающий аналогичные результаты за счет окисления. Для отличия антифебрина от стрихнина могут служить реакции перевода первого в анилин (см. стр. 187). Вредит реакции и большой избыток азотной кислоты, чем можно объяснить имевшие место в практике судебнохимического анализа случаи, когда при взаимодействии сравнительно больших количеств нитрата стрихнина с бихроматом калия в присутствии серной кислоты специфического сине-фиолетового окрашивания не было.

4. Реактивы Эрсмана (серная и азотная кислоты), Фреде (концентрированная серная и молибденовая кислоты) и Марки (концентрированная

¹ С. Х. Б а б и ч. Журнал аналитической химии, 1951, т. VI, в. 4; И. В. С о к о л о в а. Ветеринария, 1952, № 4, стр. 56; И. И. В е с т ф а л ь. Судебномедицинская экспертиза, 1959, № 3.

серная кислота с формальдегидом) реакций окрашивания со стрихнином не дают.

5. Как органическое вещество, содержащее бензольное кольцо, стрихнин способен нитроваться. При выпаривании остатка, содержащего стрихнин, алкалоид дает с азотной кислотой нитропроизводное (при больших количествах стрихнина наблюдается желтое окрашивание), которое от действия на остаток после выпаривания аммиака принимает оранжевое окрашивание, а от действия спиртового раствора едкого кали—красно-фиолетовое окрашивание (см. реакцию Витали-Морена на атропину).

6. **Ф а р м а к о л о г и ч е с к о е и с п ы т а н и е.** Для подтверждения положительных результатов химических реакций при судебно-химическом анализе большая роль принадлежит фармакологическому испытанию. Для этого часть остатка по удалении хлороформа из щелочного извлечения обрабатывают 1—2 мл разбавленной (например, 1%) соляной кислоты и раствор осторожно выпаривают досуха на водяной бане при температуре 50—60°. Остаток по выпаривании растворяют в 1—2 мл воды—реакция раствора на лакмус при этом должна быть нейтральной. Двух по возможности одинаковых лягушек помещают на отдельные тарелки и закрывают большими воронками. Через воронку на спинку одной из лягушек (другая лягушка служит контрольной) наносят каплями из пипетки испытуемый раствор, рассчитывая нанесение капель так, чтобы следующая попадала на кожу лягушки тогда, когда первая капля уже всосалась¹.

Через 1/2—3 часа наблюдается повышение рефлексов, отмечаемое при прикосновении к лягушке каким-либо предметом, например стеклянной палочкой. Затем начинаются тетанические судороги, сначала в случаях прикосновения к лапкам, затем при всяком сотрясении тарелки, ударе по ней и т. д. Наконец, лягушка вытягивается и при раздражении, а затем без внешнего раздражения производит характерные движения. Далее в состоянии столбняка лягушка погибает в характерной позе (рис. 35 и 36).

Чувствительность фармакологической реакции такова, что при наличии 0,01—0,02 мг (на 10 г веса) наступают ясные признаки отравления лягушки, и через 1—3 часа она погибает. Для малых количеств стрихнина более чувствительными являются белые мыши. Наименьшее количество, от которого наступает отравление мыши,—1 γ стрихнина в пробе.

Фармакологический опыт в сочетании с результатами химического исследования дает возможность более уверенно давать заключение об обнаружении стрихнина в объекте исследования. В литературе имеются указания, что окрашивание бихроматом калия и серной кислотой, аналогичное таковому при стрихнине, могут дать продукты белкового распада. В то же время эти продукты белкового распада не всасываются кожей лягушки и не дают того фармакологического эффекта, который производит стрихнин.

К о л и ч е с т в е н н о е о п р е д е л е н и е с т р и х н и н а. Количественное определение малых количеств стрихнина, выделенного из биоматериала, возможно следующими путями.

1. Весовым путем (стр. 210).

2. Нефелометрическим способом, основанным на образовании стрихнином, как и другими алкалоидами, муты с фосфорномолибденовой кислотой и сравнении этой муты с таковой в пробирках со стандартными раство-

¹ Кожа лягушки реагирует так, как слизистая оболочка других животных. Обыкновенно применяется впрыскивание стрихнина в лимфатический мешок при помощи шприца, но имеются указания, что поранение лягушки при впрыскивании может вызвать судороги.

рами стрихнина, приготовленными путем разведения из определенной навески алкалоида, или с помощью нефелометра. Метод, конечно, не является точным и специфичным и дает только представление о максимальном количестве вещества основного характера, имеющегося в исследуемой пробе. Количественное определение и весовым, и нефелометрическим способом, естественно, может быть произведено только после качественного обнаружения стрихнина.

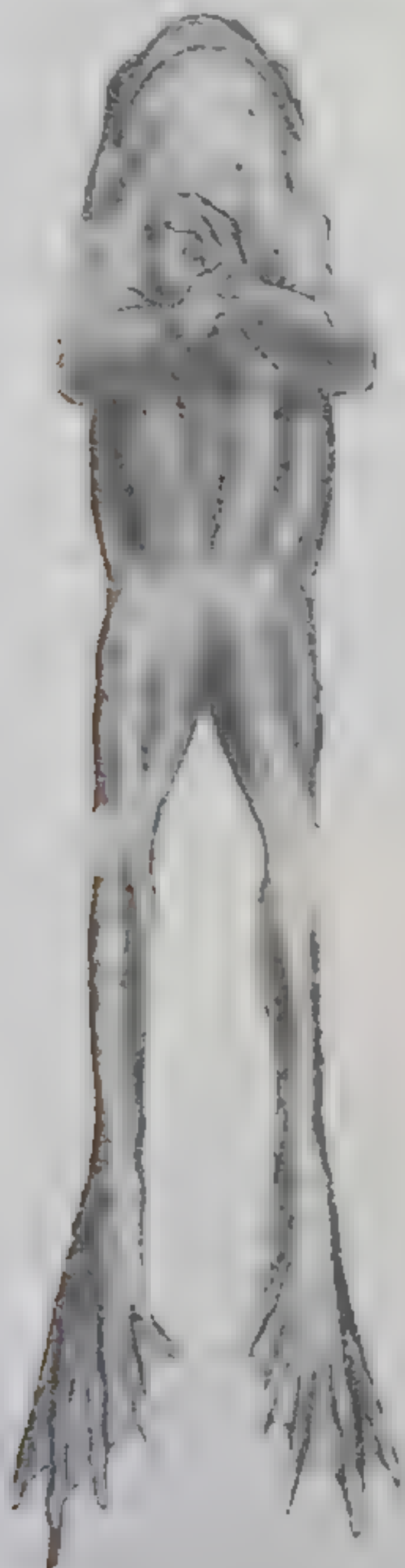


Рис. 35. Лягушка, отравленная стрихнином.

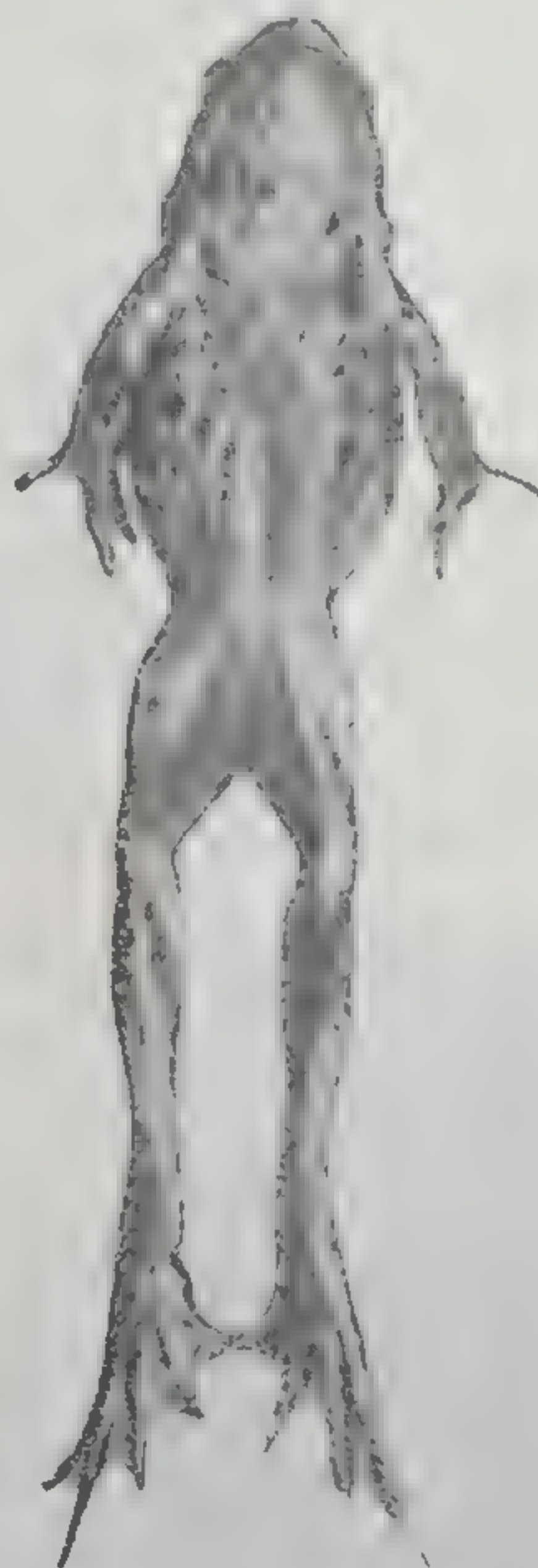


Рис. 36. Лягушка, отравленная стрихнином.

3. Качественно-количественным методом определения стрихнина, изолированного из биоматериала, может служить метод Малакена и Дениже, примененный к судебнохимическому анализу Р. Фабром, В. Рот и Н. И. Вестфаль¹. Реакция основана на восстановлении стрихнина водородом в момент выделения. При последующем добавлении окислителя (нитрита натрия) получается красное окрашивание, подчиняющееся закону Бера. Бруцин в аналогичных условиях дает желто-зеленое окрашивание. Для производства определения к 2—3 мл исследуемого раствора прибавляют равный объем соляной кислоты удельного веса 1,12 и около 0,3 г цинковой пыли. Смесь время от времени перемешивают встряхиванием пробирки, а через 30 минут от начала опыта осторожно нагревают до кипения. По охлаждении жидкости ее через 30—40 минут отделяют

¹ Аптечное дело, 1958, № 1, стр. 25—28.

от непрореагировавшего цинка декантацией или через маленький ватный тампон, смоченный водой. Пробирку с остатками цинка промывают 1—2 мл 10% соляной кислоты и промывную жидкость присоединяют к исследуемому раствору. Затем в последний вносят 5—7 капель 0,1% раствора нитрита натрия—розовое или красное окрашивание указывает на наличие стрихнина. Окрашенный раствор переносят в колориметрическую пробирку, доводят до метки дистиллированной водой и сравнивают со стандартной шкалой, приготовленной из раствора нитрата стрихнина с содержанием 0,2—0,15—0,1—0,05—0,02 мг стрихнина в 10 мл раствора (стандартная шкала сохраняет окраску в течение 24 часов). При получении красно-оранжевой окраски и после описанной обработки исследуемого раствора, что указывает на количество стрихнина более 1 мг, окрашенный раствор разбавляют в мерной колбе большим объемом воды и колориметрируют часть этого раствора. Этим способом возможно определение стрихнина в количествах 0,003—0,01 мг в пробе.

Токсикологическое значение стрихнина. Стрихнин занимает не последнее место в судебнохимическом анализе и исследование на наличие его входит в круг обязанностей судебного химика. В медицине применяются *Strychninum nitricum*, *Tinctura strychni* и *Extractum Strychni siccum* или *Extractum Nucis vomicae siccum*. Стрихнин азотнокислый применяется также для уничтожения грызунов и хищных животных (волков). Применение стрихнина азотнокислого для уничтожения хищников в ряде случаев приводило к случайным отравлениям

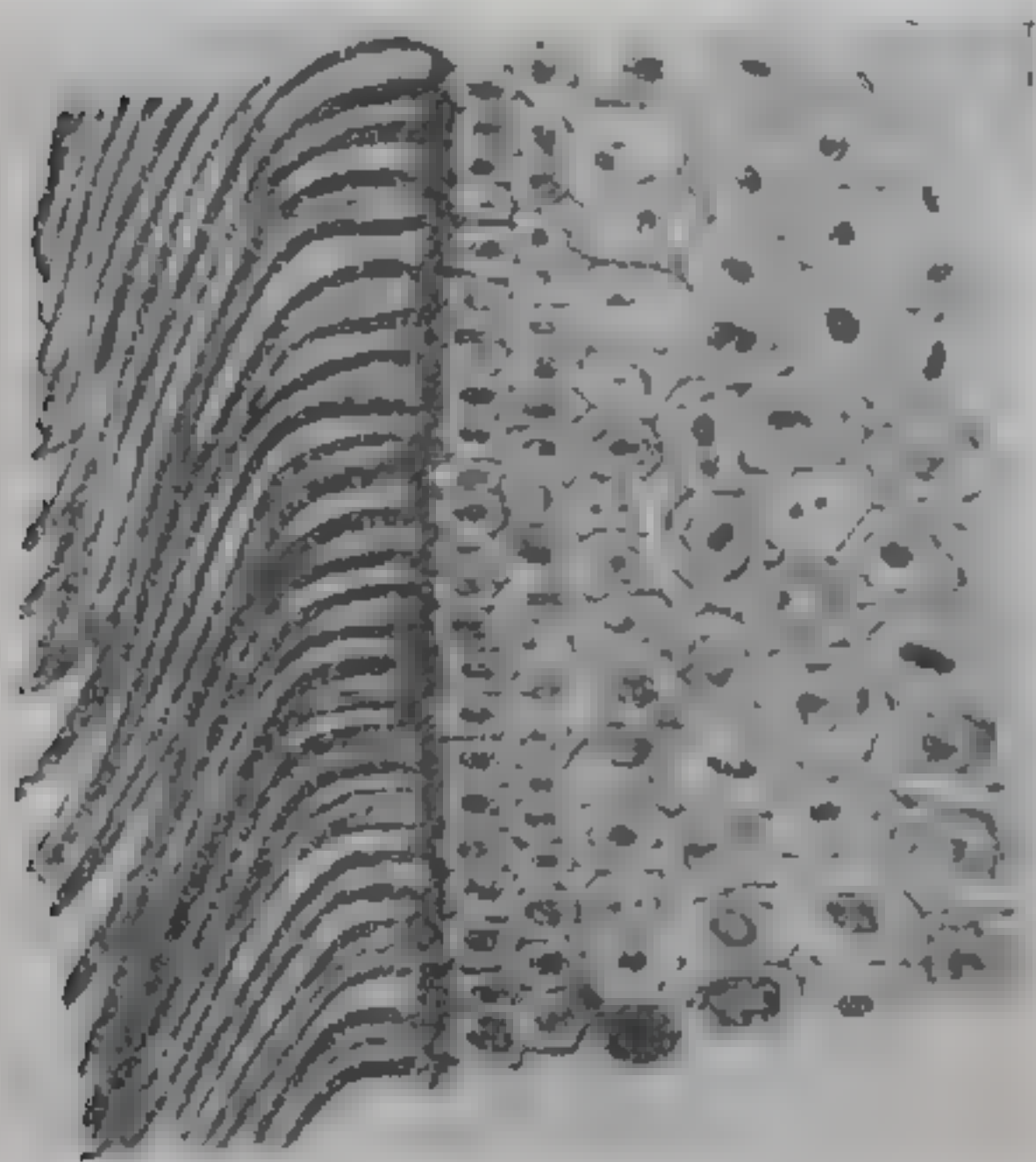


Рис. 37. Газрез оболочки семени чилибухи

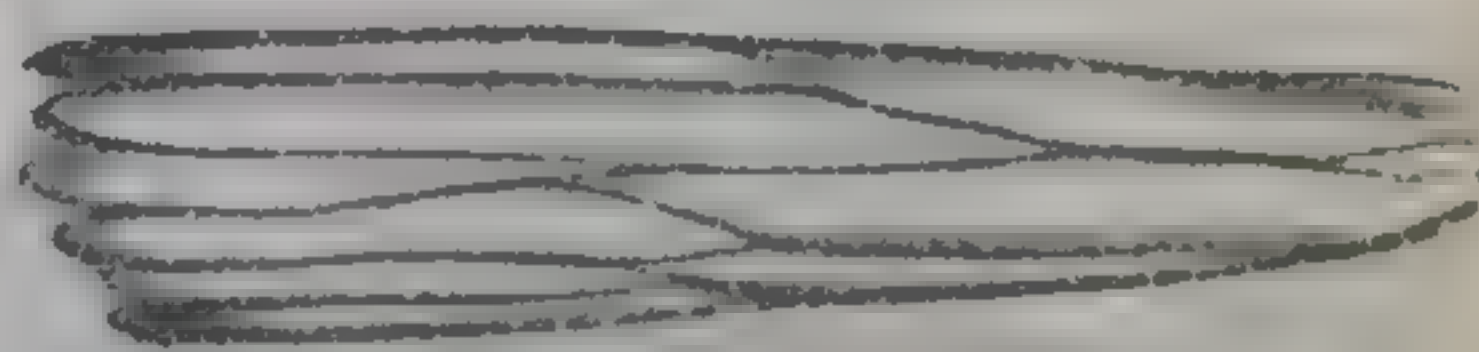


Рис. 38. Отдельные волоски семени чилибухи под микроскопом.

стрихнином, например в результате смешивания его с порошками от головной боли и тому подобными веществами. Известны случаи применения стрихнина в качестве орудия убийства. В местах произрастания растений рода *Strychnos* части его используются издавна для уничтожения крупных хищников. Встречались случаи отравления семенами *Strychnos nuxvomica* L.¹.

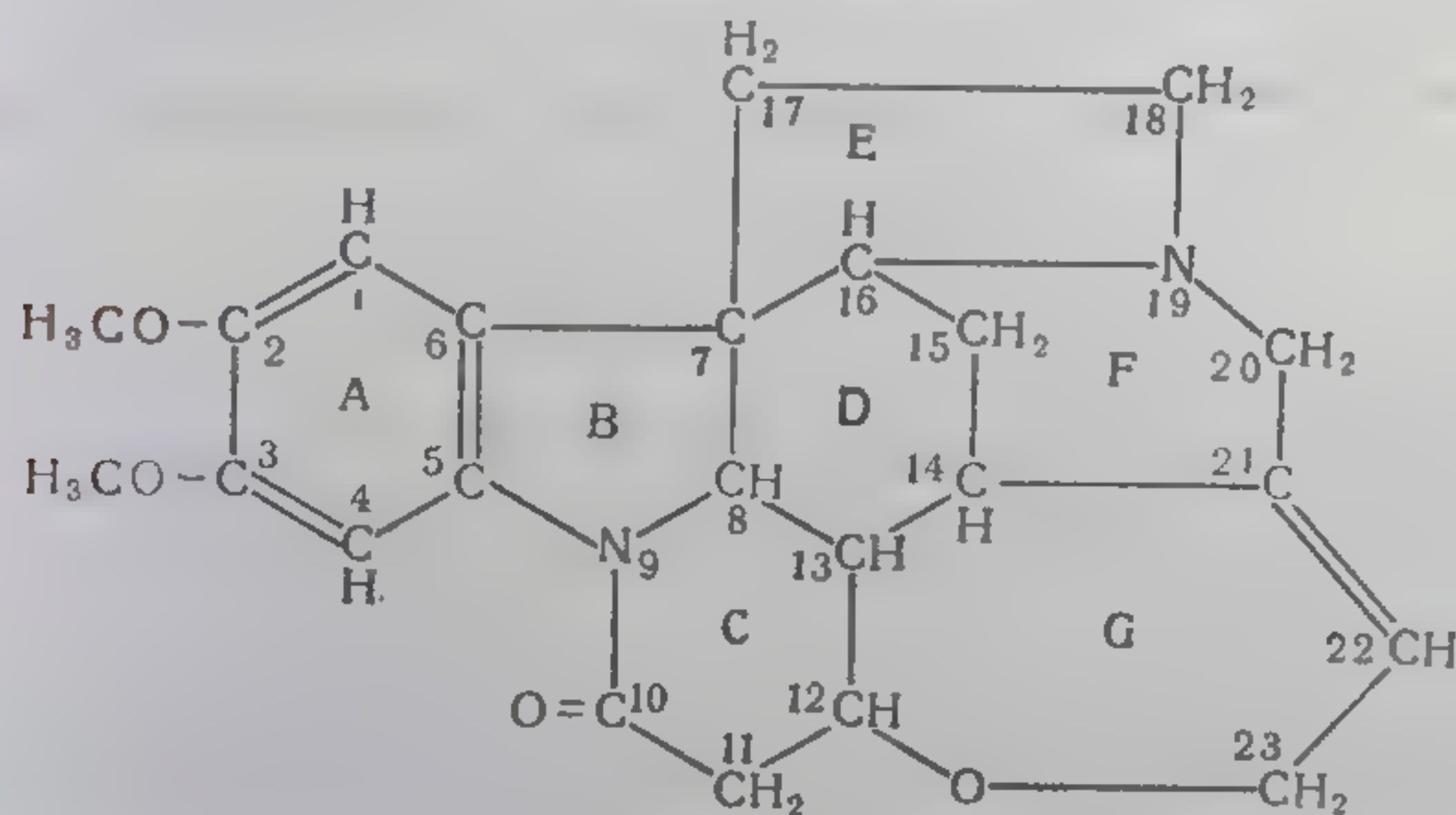
¹ Такой случай отравления семенами чилибухи под названием «кушала» был зарегистрирован, например, много лет назад в судебнохимическом отделе Государственного научно-исследовательского института судебной медицины. «Кушала» давалась знахаркой женщине в качестве родовспомогательного средства и привела к смерти роженицы. Объектами судебнохимического исследования явились внутренние органы трупа женщины и семена чилибухи. Идентичность последних была установлена фармакогностическим и химическим исследованиями (рис. 37 и 38).

Стрихнин относится к числу сильных нервных ядов. Смертельной дозой его разные авторы считают 0,05—0,1—0,12—0,2 г. Дети в первые дни после рождения мало чувствительны к этому алкалоиду. Стрихнин обладает кумулятивным действием, быстро всасывается слизистыми оболочками и медленно выделяется из организма, действует главным образом на спинной и продолговатый мозг. Повышает рефлекторную возбудимость спинномозговых центров, что клинически выражается в приступах тетанических судорог, следующих одна за другой через небольшие промежутки времени, причем сознание сохраняется. Смерть наступает при явлениях асфиксии.

При отравлениях применяются производные барбитуровой кислоты, хлоралгидрат, эфир, производится промывание желудка раствором перманганата калия, что приходится учитывать судебному химику и судебно-медицинскому эксперту.

Патологоанатомическая картина при отравлениях стрихнином не характерна. Отмечают явления асфиксии с мелкими кровоизлияниями во внутренние органы, продолжительное трупное окоченение. В органах трупа стрихнин довольно хорошо сохраняется. Различные авторы и наш опыт дают возможность полагать, что этот алкалоид можно обнаружить в трупе через несколько лет (до 6 лет).

2. Бруцин (Brucinum)



2,3-диметоксистрихин

Молекула бруцина представляет собой ту же семичленную систему, что и стрихнин. Атомы водорода у 2 и 3 атомов углерода замещены двумя метоксильными группами.

Бруцин — кристаллическое вещество. Из разбавленного спирта кристаллизуется с 4 молекулами воды. Трудно растворяется даже в горячей воде (1 : 150), легко — в спирте, хлороформе, почти нерастворим в эфире. Температура плавления гидратной формы 105°, безводного основания 78°.

Изолирование бруцина. Бруцин изолируется из биоматериала так же, как стрихнин. Подобно стрихнину он может быть обнаружен по общему ходу судебнохимического анализа как в щелочном, так и в кислом хлороформном извлечении (константа диссоциации его солей $K=10^{-6,04}$).

Качественное обнаружение бруцина. 1. Из числа общеалкалоидных реактивов наиболее чувствительными являются фосформолибденовая кислота (дает осадки или муть при разведении, достигающем 1 : 1 000 000), раствор йода в йодиде калия (1 : 65 000), йодида ртути в йодиде калия (1 : 50 000).

2. С концентрированной азотной кислотой бруцин дает кроваво-красное окрашивание, переходящее в красно-желтое, а затем в желтое. При смешивании красного или желтого раствора бруцина в азотной кислоте (при ее малом количестве) с раствором двухлористого олова или сульфида аммония появляется фиолетовое окрашивание. Реакцией с азотной кислотой можно обнаружить до 14 γ алкалоида в пробе.

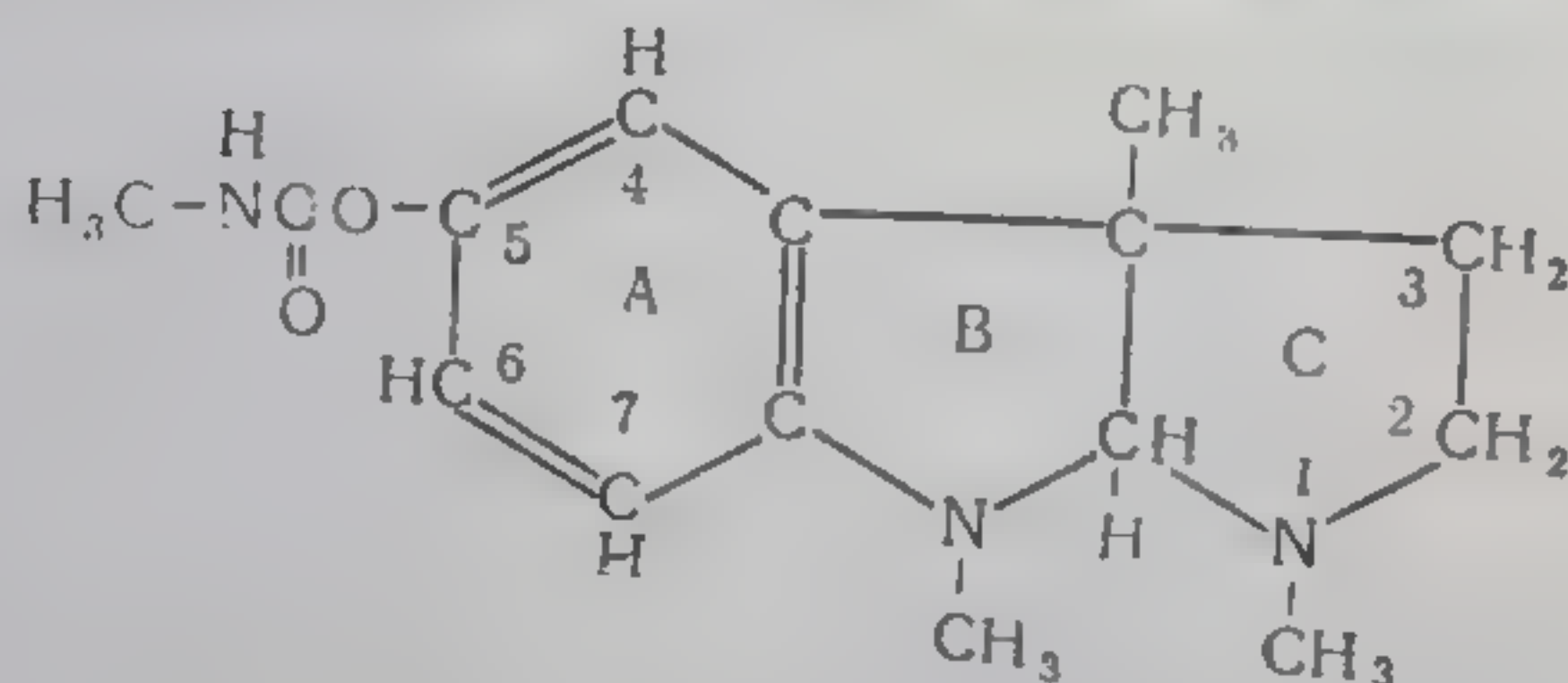
3. Серная кислота в присутствии азотной (реактив Эрдмана) дает красное окрашивание, переходящее в желтое. Реакцией обнаруживается до 20 γ алкалоида в пробе.

4. Фосфорномолибденовая кислота дает красное окрашивание, переходящее в желтое.

Токсикологическое значение бруцина. Токсикологическое значение бруцина обуславливается тем, что он сопровождается стрихнином в растении, что может иметь значение, например, при отравлениях семенами чилибухи. При микроскопическом исследовании семян чилибухи характерны разрез семени и волоска. Бруцин и некоторые его производные (какотелин) применяются иногда в качестве аналитических реактивов.

По физиологическому действию бруцин очень напоминает стрихнин, хотя в 10—40 раз менее ядовит и обладает более выраженным курареподобным действием на нервные окончания двигательных мышц. Случаи отравления бруцином являются исключительно редкими.

3. Физостигмин, или эзерин (Physostigminum. Eserinum)



Главный алкалоид калабарских бобов — ядовитого западноафриканского растения *Physostigma venenosum* семейства Leguminosae (бобовых), выделенный из растения в 1864—1866 гг. Строение алкалоида установлено в 1925 г. и в 40-х годах XX столетия подтверждено синтезом.

Эзерин — бесцветные игольчатые кристаллы, существующие в двух формах: гидратной (лабильной) с температурой плавления 86—87° и безводной (стабильной) с температурой плавления 106—107°. В воде растворим трудно, легко растворяется в спирте, эфире, хлороформе. Дает хорошо кристаллизующиеся соли; наиболее прочной из них является салицилат эзерина, применяемый в медицине.

Изолирование эзерина при судебнохимических исследованиях производится, как обычно, но с сохранением мер предосторожности, так как эзерин и его соли чрезвычайно чувствительны к действию света, воздуха и температуры. Под влиянием этих факторов эзерин легко превращается в рубрэзерин — вещество красного цвета, извлекаемое хлороформом. При отсутствии специальных указаний розовая или красная окраска кислого и щелочного хлороформных извлечений может явиться поводом к исследованию на наличие физостигмина. Лучшим методом изолирования эзерина Драгендорф считает извлечение в темноте холодной подкисленной водой.

Качественное обнаружение эзерина. 1. С общеалкалоидными реактивами, такими, как растворы йода в йодиде калия, йодида висмута в йодиде калия и фосфорномолибденовая кислота, эзерин в слабокислых растворах дает осадок при разведениях 1 : 25 000 (Драгендорф).

2. С бромной водой дает желтый осадок при разведении 1 : 5000.

3. При выпаривании остатка, содержащего эзерин, на водяной бане с раствором аммиака появляется характерное синее окрашивание. При действии на полученный остаток спиртом последний также принимает синее окрашивание.

4. Реактив Фреде дает зеленое окрашивание, переходящее в синее.

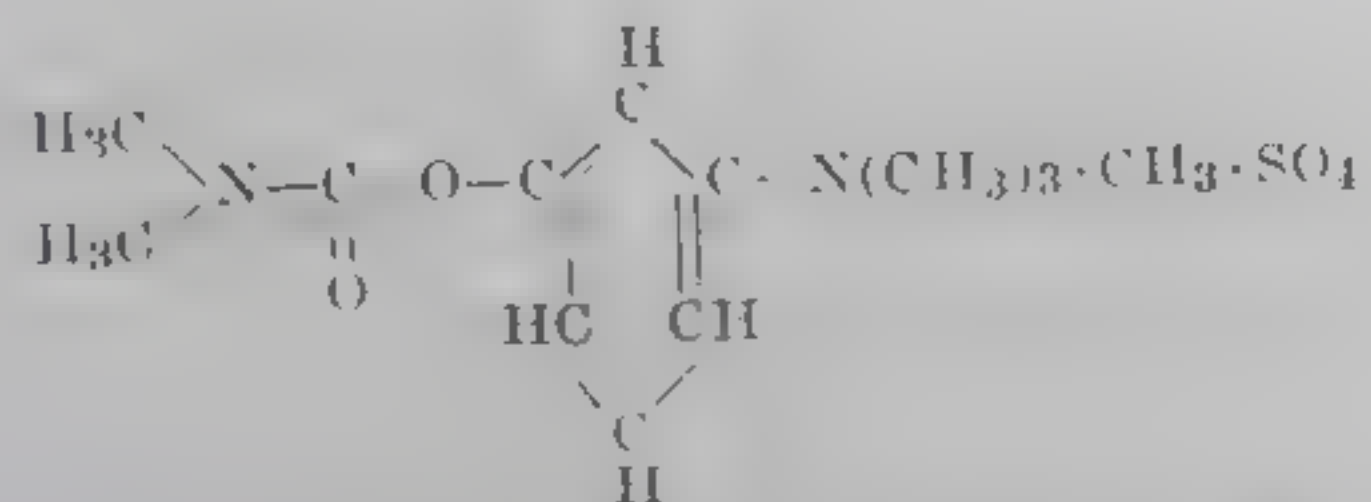
Фармакологическое испытание эзерина. При исследовании на наличие физостигмина фармакологическое испытание приобретает наибольшее значение. При введении нейтрального раствора остатка по испарении хлороформной вытяжки на слизистую оболочку глаза кошки наблюдается сужение зрачка. Чувствительность реакции 0,2—0,3 мг.

Токсикологическое значение эзерина. В виде салицилата эзерин применяется в глазной практике. При этом используется его способность вызывать сужение зрачка и понижать внутриглазное давление. В сочетании с пилокарпином физостигмин применяется при лечении глаукомы. В ветеринарной практике используется как средство, вызывающее резкое усиление перистальтики кишечника. Эзерин и главным образом его аналоги, например прозерин, применяются при лечении заболеваний, связанных с нарушениями периферической и центральной нервной системы.

В больших дозах эзерин является сильно ядовитым веществом. Он действует на центральную нервную систему и на гладкую и поперечнополосатую мускулатуру. Центральную нервную систему он сначала возбуждает, а затем парализует. Смерть при отравлениях физостигмином наступает от паралича дыхания. Смертельная доза эзерина 0,01 г (О. И. Глазова).

В органах трупа эзерин, согласно данным Драгендорфа, быстро разлагается. Судебнохимическое исследование на наличие физостигмина производится только при специальных заданиях или наводящих указаниях (материалы дела, окраска хлороформных извлечений).

Нестойкость препаратов физостигмина по отношению к внешним воздействиям и высокая токсичность их послужили поводом для поисков заменителей физостигмина. Достаточно активным и стойким препаратом оказался *прозерин* (простигмин, неостигмин), диметилкарбаминоый эфир метилсульфата мета-оксифенилтриметиламмония.

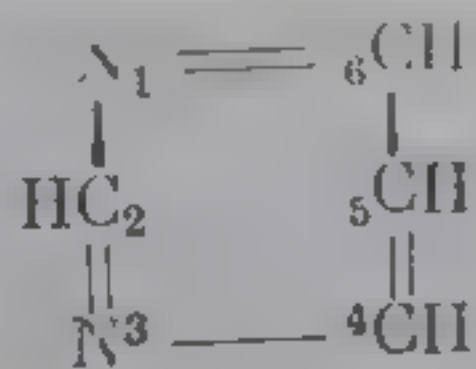


Прозерин — белый или с желтоватым оттенком порошок, без запаха, горького вкуса. Растворяется в 10 ч. воды, в 5 ч. спирта. Температура плавления 142—146°.

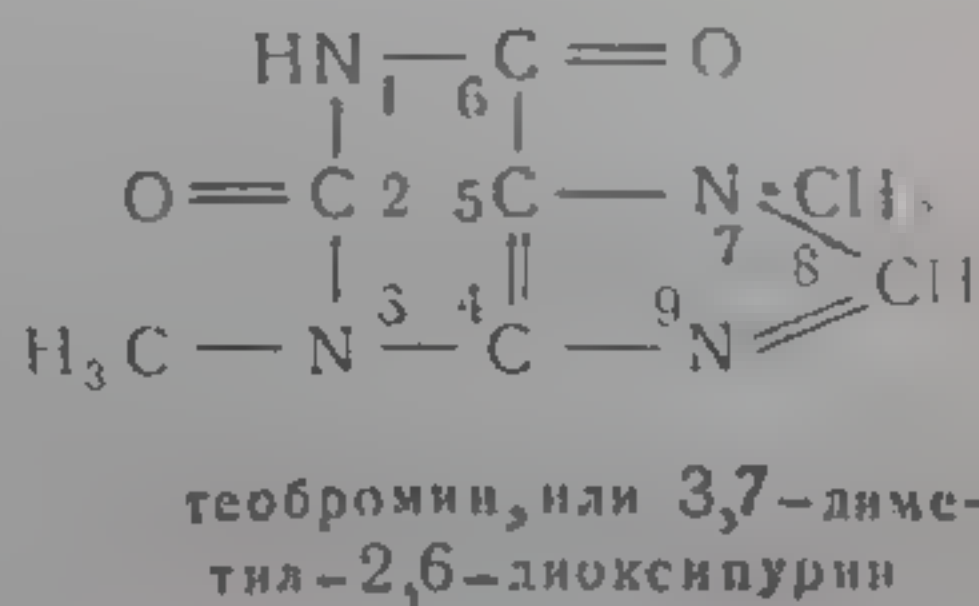
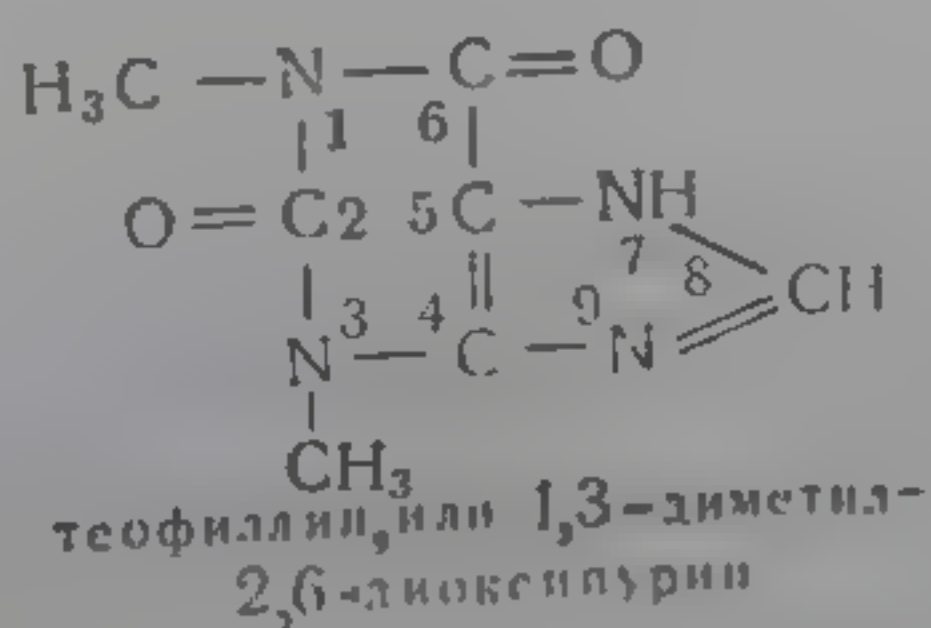
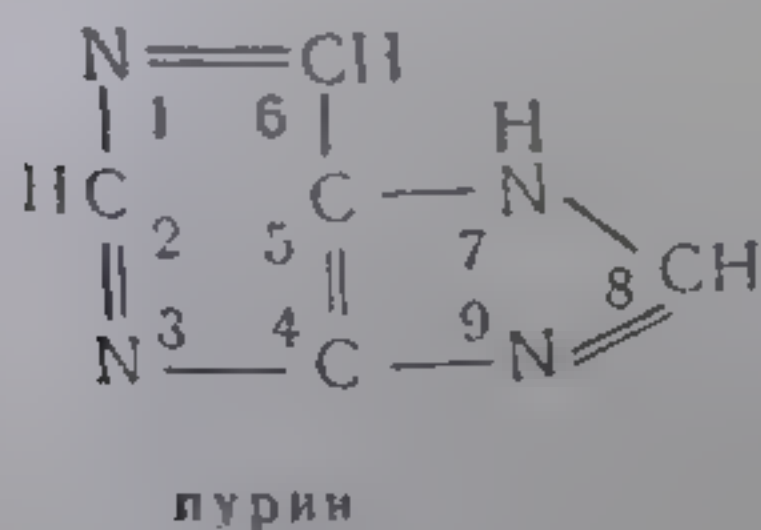
Препарат применяется при миастении, для предупреждения и лечения послеоперационной атонии кишечника и мочевого пузыря, для стимулирования родовой деятельности, в глазной практике в качестве заменителя физостигмина.

Широкое применение прозерина и довольно высокие токсические свойства препарата уже не раз служили причиной отравлений при передозировках его. До настоящего времени, однако, препарат не изучен в судебнохимическом отношении.

§ 8. АЛКАЛОИДЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

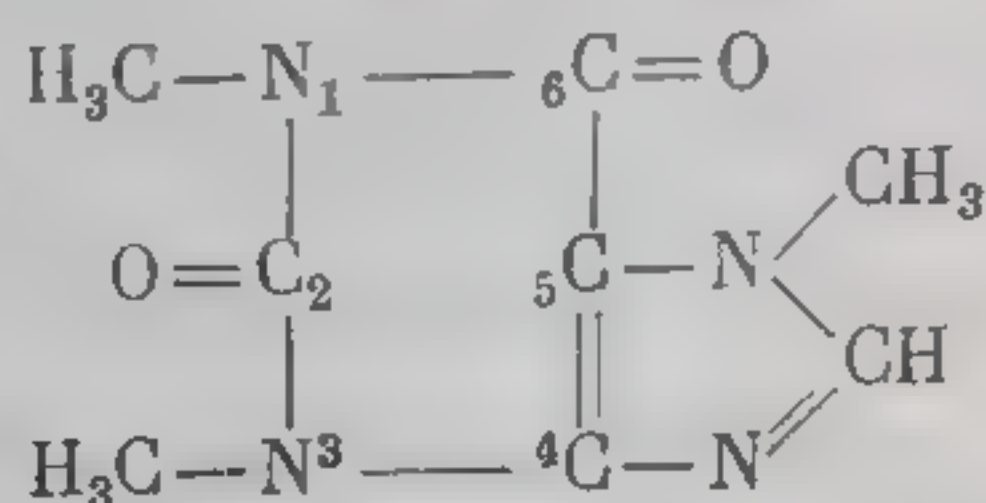


Пиримидиновое кольцо, конденсированное с имидазольным, входит в состав ряда пуриновых алкалоидов: кофеина, теофиллина¹, теобромина¹, являющихся ценными и широко распространенными медицинскими пре-



паратами. Этим широким распространением в качестве лекарственных веществ собственно и ограничивается судебнохимическое значение указанных алкалоидов.

Кофеин, или 1,3,7-триметилксантин, или 1,3,7-триметил-2,6-диоксипурин (Coffeinum)



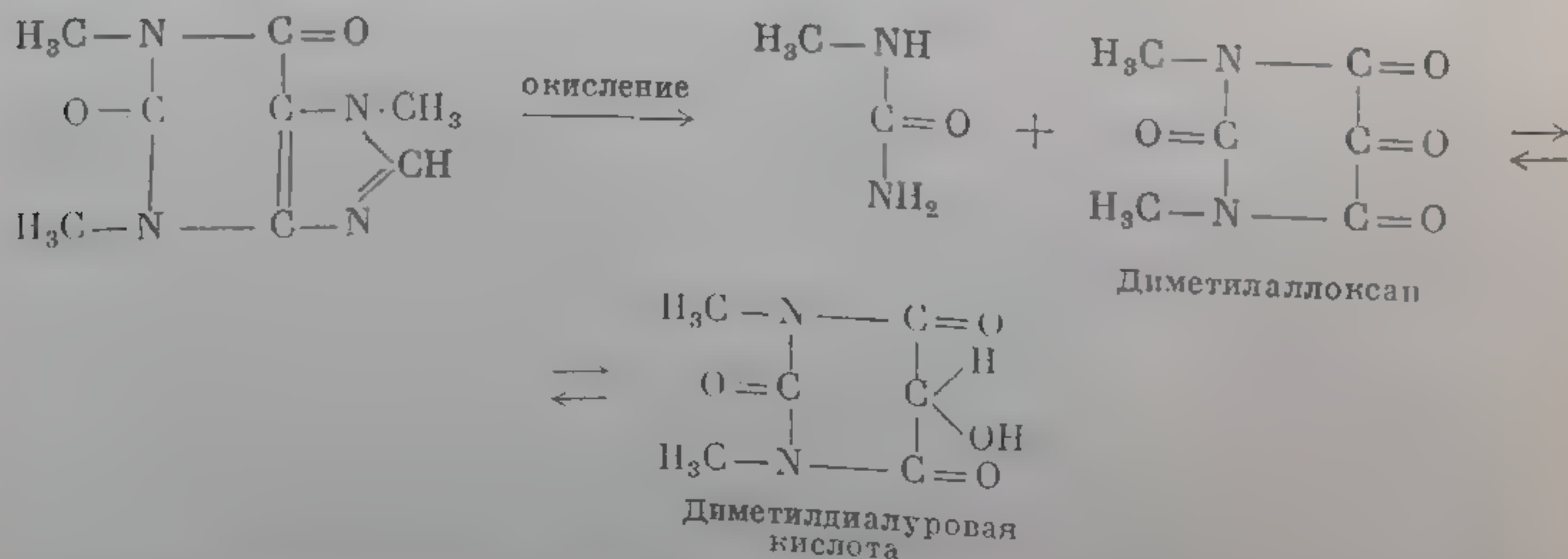
Получается в СССР из отходов чайного листа, в котором содержится в количестве от 1 до 3%. Представляет собой бесцветные, шелковистые игольчатые кристаллы, слабо горького вкуса. Температура плавления 235—237°. Кофеин растворяется в воде 1 : 80 (при 15°) и 1 : 2 (в кипящей). В спирте растворяется в соотношении 1 : 50 и в хлороформе 1 : 9.

Изолируется из биоматериала по общему ходу судебнохимического анализа как подкисленным спиртом, так и подкисленной водой, а затем хлороформом из кислого раствора (кофеин—очень слабое основание, константа диссоциации $K=10^{-11,3}$). Еще легче извлекается хлороформом из растворов, подщелоченных аммиаком, если не извлечен предварительно из кислых растворов.

Остатки по удалении органического растворителя имеют вид характерных концентрических сrostков из игольчатых кристаллов, что часто является наводящим указанием для исследования на наличие кофеина. При температуре 180° кофеин возгоняется.

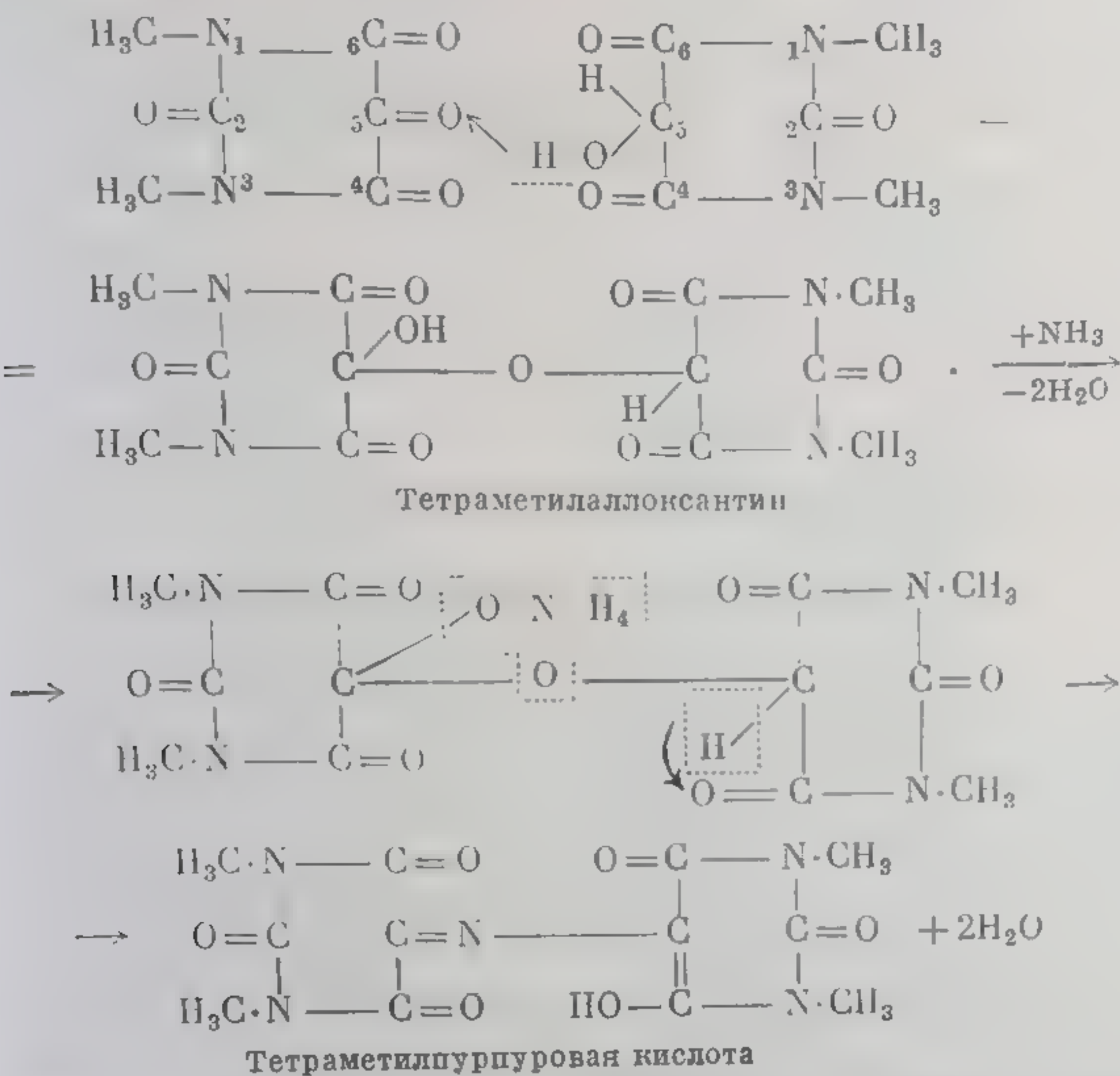
Качественное обнаружение. 1. С общеалкалоидными реактивами, такими, как фосфориомолибденовая и фосфорновольфрамовая кислоты, раствор йодида висмута в йодиде калия, кофеин дает осадки, которые хорошо растворяются в избытке реактива, с другими общеалкалоидными реактивами он образует довольно прочные аморфные осадки.

2. Наиболее характерной реакцией обнаружения кофеина является реакция образования мурексида. Для этого часть остатка по испарении хлороформного извлечения обливают хлорной¹ или бромной водой или азотной кислотой. Раствор выпаривают в фарфоровой чашечке на водяной бане досуха: получается красный и красно-бурый остаток, который от следов аммиака (поднесение капли водного аммиака на стеклянной палочке) принимает пурпурно-фиолетовое окрашивание. Реакцией удается обнаружить до 0,05 мг вещества в пробе.

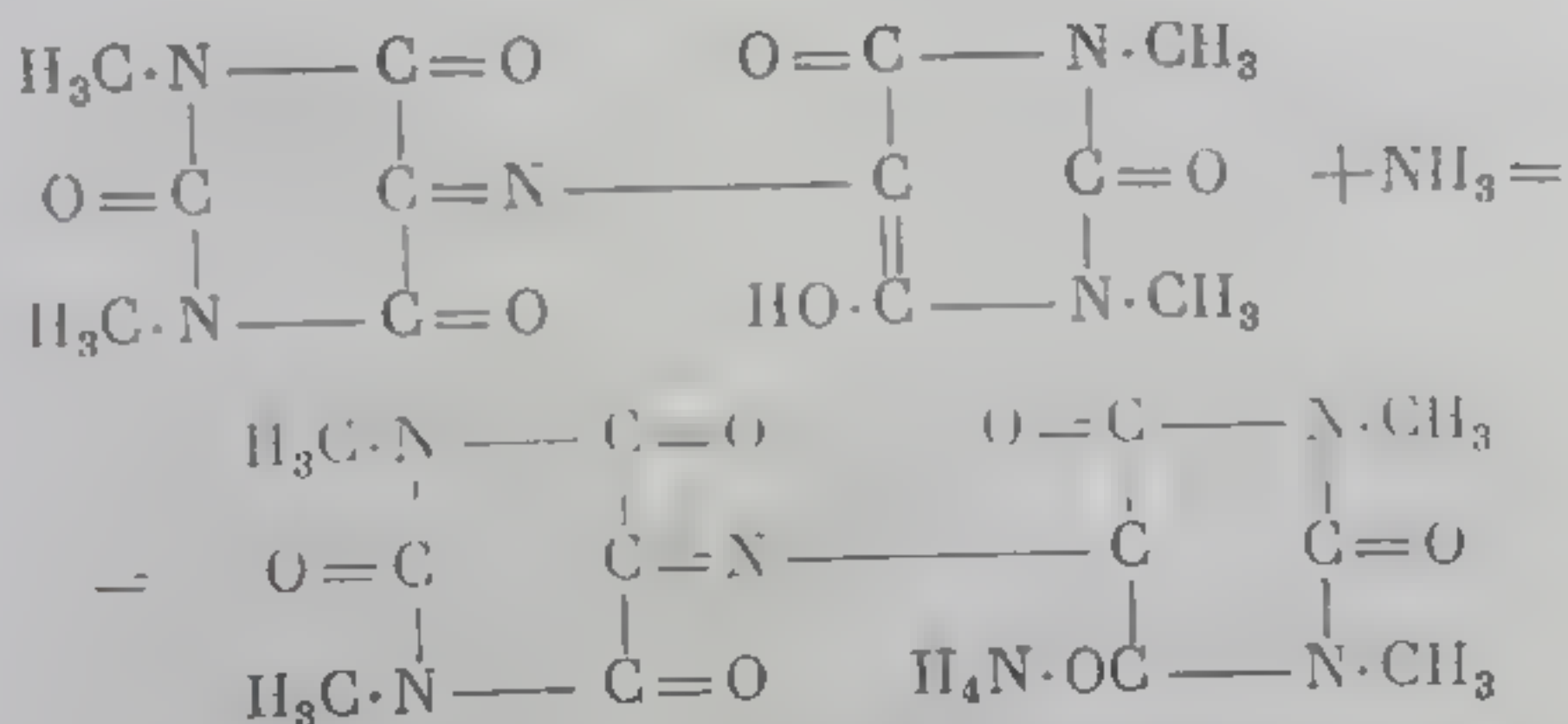


¹ Готовится насыщением воды хлором, полученным при реакции: $\text{KClO}_3 + 6\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + 3\text{Cl}_2$.

При взаимодействии диметилаллоксана и диметилдиалуровой кислоты образуется тетраметилаллоксантин, затем тетраметилпурпуровая кислота.

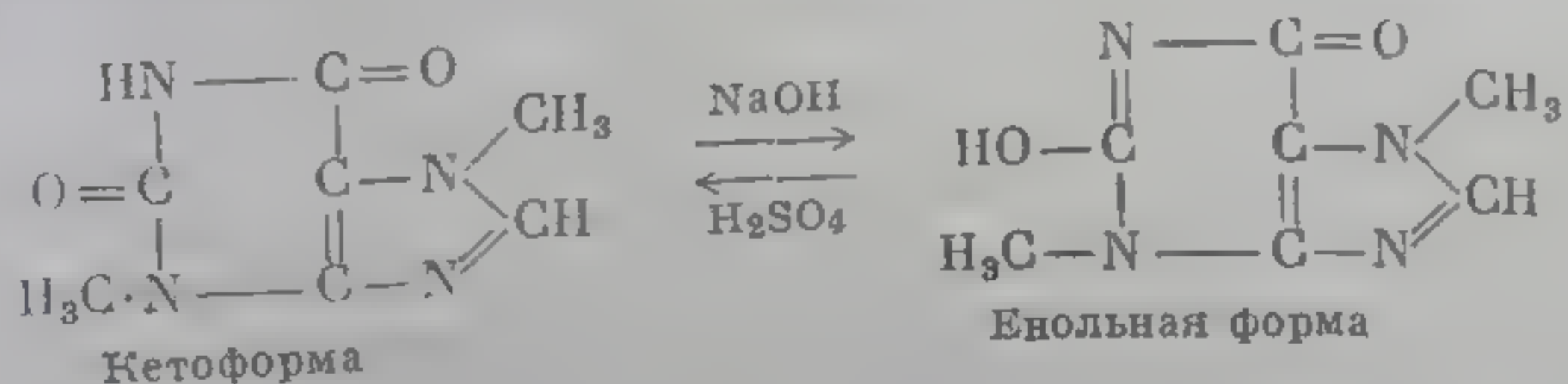


Под влиянием NH_3 тетраметилпурпуровая кислота дает аммониевую соль, или мурексид:



Мурекидную пробу дает также мочевая кислота и другие производные пурина. Мурекидную пробу дает также теобромин.

В отличие от кофеина теобромин не извлекается органическим растворителем из растворов, подщелоченных едкими щелочами, что обусловлено возможностью существования теобромина в двух формах: енольной и кетонной:



Кроме того, теобромин отличается от кофеина своей растворимостью: в CCl_4 .

Количественное определение теобромина. В случае необходимости количественное определение может быть произведено весовым путем.

Токсикологическое значение теобромина. Кофеин может вызывать отравление, иногда даже со смертельным исходом. Действие кофеина на организм многосторонне. Избирательно он действует на центральную нервную систему и в первую очередь на кору головного мозга. Работами школы И. П. Павлова доказано, что кофеин усиливает процессы возбуждения в коре головного мозга. Из организма кофеин выводится быстро. Кумулятивными свойствами не обладает. Патолого-анатомических изменений при отравлениях не дает. В практике судебно-химического анализа с кофеином приходится чаще встречаться не как с ядом, а как с широко распространенным лекарственным препаратом.

§ 9. АЛКАЛОИДЫ, СТРОЕНИЕ КОТОРЫХ НЕ УСТАНОВЛЕНО

1. Алкалоиды видов чемерицы (*Veratrum*)

Из *Veratrum sabadilla* в 1885 г. Мерком выделен кристаллический алкалоид цевадин, или кристаллический вератрин, наряду с рядом других алкалоидов, охарактеризованных несколько меньше, чем цевадин, и имеющих, по всей вероятности, меньшее значение. Состав цевадина $C_{32}H_{45}NO_9$. Строение этого алкалоида до настоящего времени не выяснено.

Другим алкалоидом, выделенным из чемерицы растения этого же рода *Veratrum album*, довольно широко распространенного в умеренном климате, является вератрин. Собственно вератрин представляет собой сумму алкалоидов, где главную роль как фармакологически активное вещество играет протовератрин $C_{32}H_{51}NO_{11}$. Протовератрин трудно растворим в обычных органических растворителях и легче всего растворяется в хлороформе и абсолютном спирте.

Алкалоиды в растениях рода *Veratrum* связаны главным образом с вератровой, или 3,4-диметоксибензойной, и тиглиновой, или метилакриловой, кислотами. Изучению алкалоидов *Veratrum* посвящено очень много работ.

Ни вератрин, ни части растения, его содержащие, если не считать семени сабадиллы (*Semen Sabadillae*)—растения *Sabadilla officinarum* (Америка), не являются в настоящее время фармакопейными препаратами. Но в ветеринарной практике вератрин еще не потерял своего значения, а потому судебно-химику еще приходится встречаться с необходимостью доказательства вератрина в различных объектах судебно-химического исследования, как, например, внутренние органы трупов животных, кровь животных и некоторые другие материалы. Алкалоиды *Veratrum* обладают также инсектицидными свойствами.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е в е р а т р и н а.

1. Концентрированная серная кислота при наличии вератрина в исследуемой пробе окрашивает остаток в желтый цвет, переходящий в оранжевый, затем красный и минут через 30—в вишнево-красный.

2. Концентрированная азотная кислота в присутствии серной или молибденовая кислота в серной кислоте дают с остатком, содержащим вератрин, такие же окрашивания, как и одна серная кислота.

3. При нагревании исследуемого остатка на водяной бане с концентрированной соляной кислотой получается вишнево-красное окрашивание, очень характерное для вератрина и очень стойкое.

4. Остаток вератрина по выпаривании с дымящей азотной кислотой и последующем осторожном смачивании остатка 1% спиртовым раствором едкого кали дает фиолетовое и оранжево-красное окрашивание (реакция Витали-Морена).

2. Алкалоиды из растений рода *Aconitum*

Растения рода *Aconitum* широко распространены по всему земному шару. В одном только СССР насчитывается свыше 50 видов этого растения. Из многочисленных видов рода *Aconitum* сем. *Ranunculaceae* изучены, однако, лишь отдельные, немногие виды растения. В судебно-медицинском отношении имеют значение некоторые виды растения, произрас-

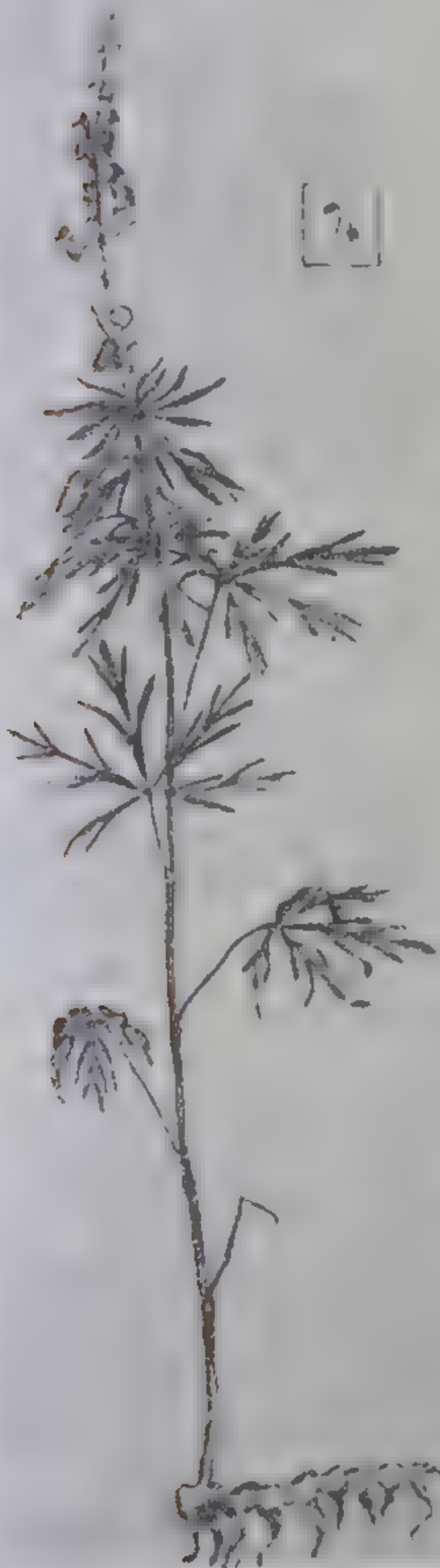


Рис. 39. Акони́т джунга́рский.

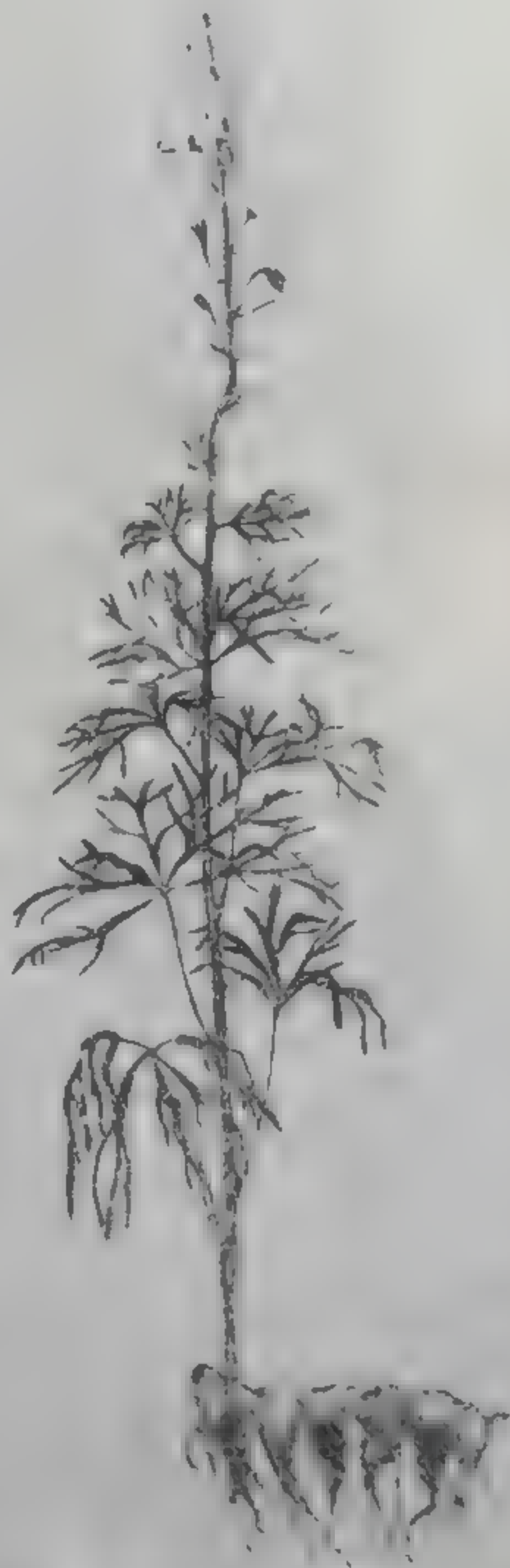


Рис. 40. Акони́т карако́льский.

тающего в Киргизской и Казахской ССР. В первую очередь это *Aconitum sibiricum* аконит джунгарский (или тьяньшаньский; рис. 39) и *Aconitum Karakolicum* Рапс (аконит каракольский; рис. 40), корневища которых состоят из горизонтальных цепочек конусовидных клубней (см. рис. 7). Морфологически оба упомянутые вида *Aconitum* очень близки между собой. Растения рода *Aconitum* издавна привлекали внимание ученых своей необычайной ядовитостью. О ядовитости аконитов, так же как и о целебных свойствах их, первые сведения мы находим у киргизов, казахов,

арабов, индусов, китайцев. Здесь эти растения находили применение в качестве ядов при охоте на животных, в качестве инсектицидов, стрелного яда. От применения аконита при охоте на волков происходят народные названия аконита—волкобой, волчий корень, борец, царь-зелье и др.

Краткая история открытия аконитина такова: на наличие алкалоидов в листьях *Aconitum* впервые указал Пешье (Женева) в 1820 г.; Гейгер и Гессе выделили аконитины из частей растения в 1838 г., а Морзон в 1839 г. и Панта в 1850 г. предложил для аморфного аконитина химическую формулу. Дюкеснель в 1871 г. выделил кристаллический аконитин, а Райт получил его бромгидрат и показал, что аконитин является основанием—аконином, этерифицированным бензойной кислотой. В 1891 г. Дунстану удалось доказать в аконитине наличие бензоилакониина и уксусной кислоты.

Долгое время шли споры о том, какой из аконитинов является наиболее ядовитым—немецкий, английский или французский, и только в 1929 г. японский химик Майима со своими сотрудниками показал, что японские виды аконита, как и европейские виды его, содержат в своем составе смесь трех кристаллических алкалоидов, названных аконитином, мезаконитином и гипаконитином, близких по своему химическому составу и входящих в продажный аконитин. В различных видах растения рода *Aconitum* эти три алкалоида находятся в различных соотношениях.

Эти алкалоиды имеют следующий состав:

Аконитин: $C_{19}H_{19}(NC_2H_5)(OH)_3(ONH_3)_4 \cdot (OSONH_3)(OSO \cdot C_6H_5)$

Мезаконитин: $C_{19}H_{19}(NCH_3)(OH)_3(ONH_3)_4(OSONH_3)(OSO \cdot C_6H_5)$

Гипаконитин: $C_{19}H_{20}(NCH_3)(OH)_2(ONH_3)_4(OSO \cdot CH_3)(OSOC_6H_5)$.

В различных соотношениях между собой они и представляют главную действующее вещество различных видов европейских и японских аконитов, изученных лучше других. В состав аконитинов входит аконин, строение которого не расшифровано, связанный в различных видах растения с различными кислотами—уксусной, бензойной, орто-бензойной, анисовой, вератровой, янтарной, антрапиловой.

В противоположность очень ядовитым аконитинам некоторые виды *Aconitum* содержат совсем неядовитые атизины (алкамины). Примерами могут служить алкалоиды, выделенные из *Aconitum heterophyllum* (Гималаи) и *Aconitum talassicum* (Киргизская ССР). Последние выделены советскими учеными А. П. Ореховым и Р. А. Коноваловой в 1940 г. При гидролизе неядовитых алкалоидов не образуется ни бензойной, ни уксусной кислоты. Акониты, произрастающие в СССР, в настоящее время настойчиво изучаются представителями школы акад. А. П. Орехова.

Судебнохимическое доказательство отравления аконитином или аконитом сводится к следующему: 1) фармакогностическому исследованию остатков клубней в случае присылки их в качестве вещественного доказательства; 2) химическому исследованию их, а также различных настоек и отваров из них; 3) исследованию трупного материала.

Фармакогностическое исследование клубней аконита нередко приводит к нахождению чрезвычайно характерных каменистых клеток (рис. 41, D). Судебнохимическое исследование клубней, настоек и некоторых других предметов может привести к доказательству аконитина.

Качественное обнаружение аконитина. Качественное обнаружение основано прежде всего на получении характерных микрокристаллов пермапганата аконитина. Для этого алкалоид повторно извлекают органическим растворителем (например, хлороформом), остаток

A—паренхима первичной коры; **B**—крахмал; **C**—обрывки сосудов; **D**—каменистые клетки.

Рис. 42. Перманганат аконитина

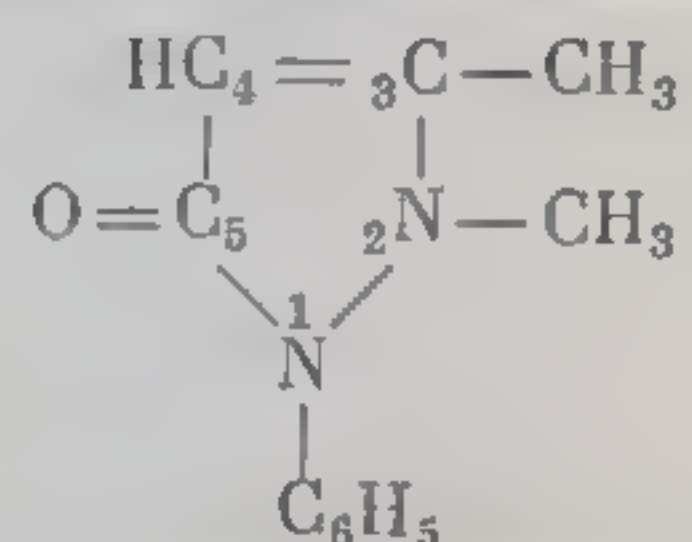
269

тина, как и для других алкалоидов, не характерна. Акониту в судебно-медицинском и судебнохимическом отношении посвящена значительная литература.

§ 10. НЕКОТОРЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА ОСНОВНОГО ХАРАКТЕРА

Среди веществ основного характера, кроме алкалоидов, с каждым годом все большее практическое значение приобретают синтетические органические вещества, применяемые в качестве лекарственных веществ и вызывающие при неправильном употреблении их отравления. К таким веществам, получившим токсикологическое значение, относятся упомянутые выше промедол, акрихин, прозерин и др., для которых методы изолирования, обнаружения и определения в биоматериале не разработаны или разработаны недостаточно. К этим же синтетическим органическим веществам следует отнести антипирин и пирамидон.

1. Антипирин, или 1-фенил, 2,3-диметилпиразолол-5 (Antipyrinum)



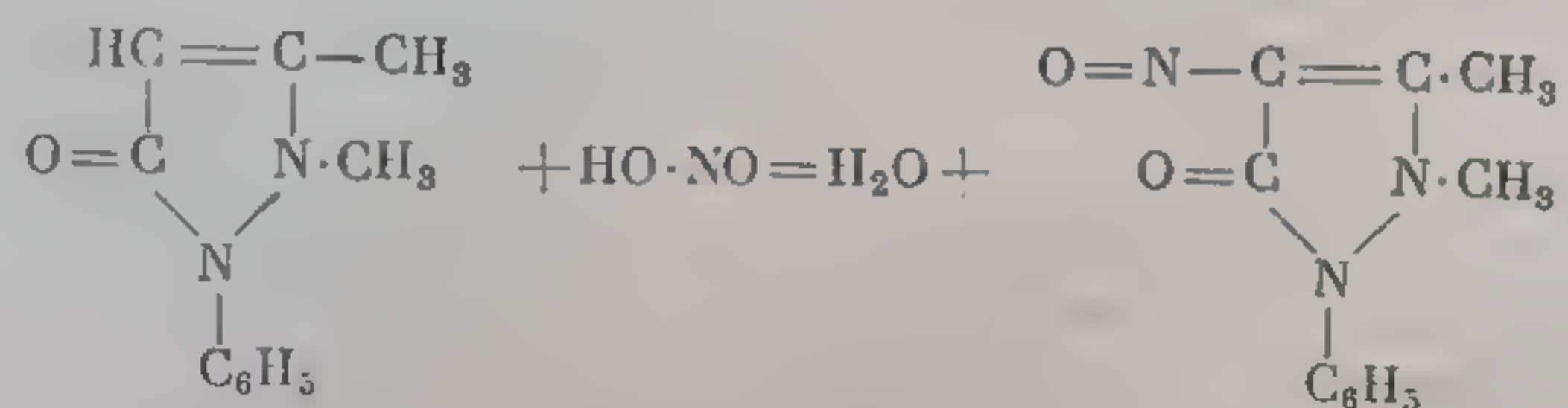
Температура плавления антипирина 113°. Растворим в воде.

Антипирин имеет широкое применение, в связи с чем наблюдались случаи отравления. При повышенной чувствительности организма имели место смертельные отравления при приеме даже лечебных доз (1 г).

Изолирование антипирина. Некоторая часть антипирина извлекается уже из кислого раствора, главная же его часть наряду с алкалоидами экстрагируется хлороформом из щелочной жидкости.

Качественное обнаружение антипирина.
1. Хлорид окисного железа дает с остатком из щелочного хлороформного извлечения кроваво-красное окрашивание.

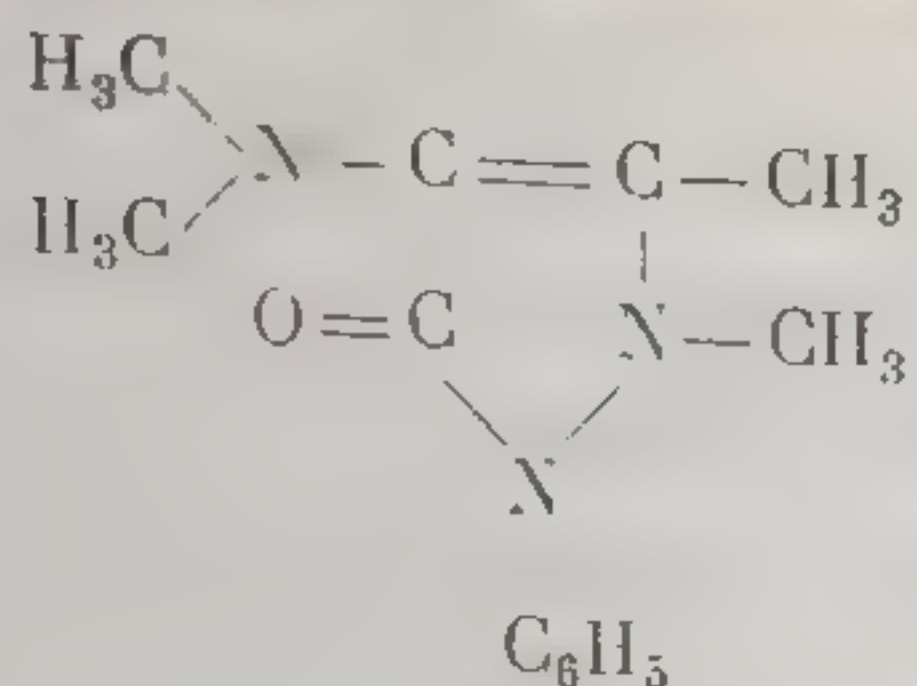
2. Раствор антипирина, подкисленный разведенной серной кислотой, при добавлении нескольких капель раствора нитрита натрия принимает зеленое окрашивание¹, а при больших выпадает зеленый осадок нитрозо-антипирина:



Количественное определение антипирина.
Для количественного определения антипирина к жидкости прибавляют определенное количество 0,02 н. раствора пикриновой кислоты, отфильтровывают осадок пикрата антипирина и избыток пикриновой кислоты определяют титрованием 0,01 н. раствором едкого натра, применяя в качестве индикатора фенолфталеин.

¹ Зеленое окрашивание дает и азотная кислота, содержащая окислы азота (постоявшая на свету).

2. Пирамидон, или 4-диметиламиноантипирин (Pyramidonum)



Пирамидон плавится при 108° . Растворим в 30 частях холодной воды, образуя раствор щелочной реакции.

Пирамидон нашел себе еще более широкое применение, чем антипирин, часто уже не по врачебному назначению, а по желанию самих больных. Такое применение давало случаи отравлений.

Изолирование пирамидона. Изолирование пирамидона производится так же, как и антипирина.

Качественное обнаружение пирамидона.
1. Прибавление к части исследуемого раствора небольшого количества хлорида окисного железа вызывает появление фиолетового окрашивания, исчезающего от избытка реактива вследствие окисления.

2. К части раствора прибавляют небольшое количество нитрита натрия и подкисляют разведенной серной кислотой: появляется фиолетовое окрашивание, исчезающее от избытка реактива вследствие окисления.

3. Часть раствора нагревают с нитратом серебра: появляется фиолетовое окрашивание, а затем может наблюдаться выпадение серого осадка металлического серебра.

ЛИТЕРАТУРА

М. В. Алексеева, Б. Е. Андронов, С. С. Гурвиц, А. С. Житкова. Определение вредных веществ в воздухе производственных помещений. Госхимиздат. М., 1954.

М. С. Быховская, С. Л. Гинзбург, О. Д. Хализова. Практическое руководство по промышленно-санитарной химии. Медгиз, 1954.

Cadmeг. Lehrbuch der chemischen Toxikologie. 1924.

Н. В. Лазарев. Химически вредные вещества в промышленности. Ч. 1. Госхимиздат, 1951.

Методическое письмо главного судебномедицинского эксперта Министерства здравоохранения СССР от 22/V 1943 г.

Методическое письмо главного судебномедицинского эксперта Министерства здравоохранения СССР от 28/III 1949 г.

А. П. Орехов. Химия алкалоидов. Изд. АН СССР, 1955.

Н. А. Преображенский и Э. П. Генкин. Химия органических лекарственных веществ. Госхимиздат, 1953.

Н. В. Попов. Судебная медицина. Медгиз, 1950.

Э. Штаркенштейн, Э. Рост, П. Поль. Токсикология. Ч. I и II. Перевод А. В. Юдиной под ред. Я. Л. Лейбовича. Медгиз, 1933.

Раздел IV

ГРУППА ВЕЩЕСТВ, ИЗОЛИРУЕМЫХ ПОСЛЕ МИНЕРАЛИЗАЦИИ (РАЗРУШЕНИЯ) ОРГАНИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА, СОСТАВЛЯЮЩЕГО ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Глава I

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ИЗОЛИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ИЗ БИОМАТЕРИАЛА

Эта группа веществ включает многие так называемые ядовитые металлы, а также мышьяк и сурьму. Из катионов V, IV, III и II аналитических групп токсикологическое значение имеют мышьяк, сурьма, олово, ртуть, висмут, медь, кадмий, свинец, серебро, цинк, хром, марганец, галлий, никель, кобальт и барий. Исследование на большинство из этих веществ обязательно при полном судебнохимическом анализе. На некоторые из них (Zn, Cr, Mn, Ni, Co, Ti) исследование производится только при соответствующих запросах или наводящих материалах дела.

Прежде чем производить качественный или количественный анализ объекта судебнохимического исследования на наличие ионов As, Hg или каких-либо других ионов, необходимо этот объект (внутренние органы трупа, пищевые продукты и т. п.) подвергнуть «разрушению», или «минерализации».

Необходимость минерализации вызывается тем, что соединения тяжелых металлов и мышьяка обладают способностью вступать во взаимодействие с белками живого организма или с продуктами растительного или животного происхождения и образовывать с ними сложные и довольно прочные соединения типа альбуминатов. Тяжелые металлы в этих соединениях находятся в неионогенном состоянии и не могут быть обнаружены или определены ионными реакциями без предварительной минерализации биоматериала.

Минерализация представляет собой окисление (сжигание) органического вещества, составляющего объект исследования, и предпринимается для освобождения ионов искомым неорганических соединений из их комплексов с белковой молекулой. Окисление часто не проходит до полного сжигания органического вещества, т. е. до образования угольного ангидрида, воды и других простых веществ, но в результате минерализации сложные соединения металла с белком разрушаются, образуя комплексы менее сложного состава, менее прочные и способные при дальнейшем химическом исследовании разлагаться, давая возможность обнаружить искомым металл обычно применяемыми качественными реакциями.

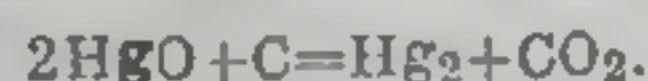
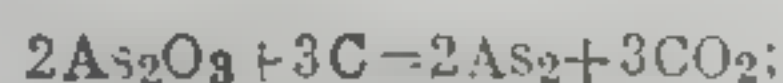
Наиболее широко распространенные методы минерализации можно разделить на две большие группы: минерализация путем простого сжигания, или «сухое озоление», и минерализация окислением различными реагентами в присутствии кислот, или «мокрое озоление», «мокрая минерализация», «влажная минерализация».

§ 1. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫХ МЕТОДОВ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Первые руководства по судебной химии (Ремер, Иовский) не содержали указаний на разрушение как на операцию, обязательную для дальнейшего качественного химического анализа на наличие мышьяка и солей тяжелых металлов. Временами разрушение органических веществ подменялось «вывариванием» объекта с водой, кислотой или щелочью. Органические вещества, перешедшие в раствор вместе с неорганическими, осаждались окисью цинка, спиртом, соляной кислотой и удалялись фильтрованием. Полученный раствор подвергался затем обычному качественному анализу. Путем такого извлечения, разумеется, удавалось изолировать лишь небольшую часть искомого вещества, большая же его часть оставалась связанной с белковой молекулой и терялась для исследователя.

Одновременно с методом «вываривания» неорганических веществ были предложены методы сухого озоления или простого сжигания. Сжиганием достигалось полное разрушение органической материи и освобождение мышьяка и металлов из комплексов, образованных ими с белковой молекулой. Однако при температуре сжигания (не ниже 500—550°) многие соединения мышьяка и металлов, представляющие токсикологический интерес, терялись вследствие их улетучивания в виде металлов (Hg) или в виде окислов (As₂O₃). Другая часть веществ в процессе сжигания давала прочие соединения с составными частями золы или с материалом тигля и тем самым также терялась для дальнейшего исследования.

Несколько лучшие результаты удавалось получить при сжигании биоматериала в присутствии селитры. Но и этот метод приводил к большим потерям соединений, особенно мышьяка и ртути, за счет восстановления их до металла, улетучивавшегося при повышенной температуре. Например, мышьяковистый ангидрид и окись ртути восстанавливались до элементов:



Кроме того, сжигание в присутствии селитры можно было применить только к исследованию сравнительно небольших количеств биоматериала (5—10 г).

Ко второй половине XIX века начали распространяться методы «мокрого озоления», т. е. минерализации теми или иными окислителями в присутствии минеральных кислот. Из большого количества разнообразных методов «мокрого озоления» практическое значение приобрели: 1) минерализация с помощью хлора в различных условиях; 2) минерализация с помощью различных окислителей в присутствии серной кислоты.

Из первой группы «мокрых» методов наибольшее применение получил метод обработки объектов биологического происхождения хлором в момент выделения, предложенный в 1844 г. французскими химиками Фрезениусом и Бабо. Хлор, являющийся окислителем, получался при этом непосредственно в самом объекте исследования при взаимодействии соляной кислоты и бертолетовой соли.

На протяжении почти 100 лет метод Фрезениуса и Бабо являлся одним из самых общеупотребительных в пищевом, санитарно-гигиеническом и других видах анализа. В практике судебнохимического анализа он имел первостепенное значение вплоть до 40-х годов нашего века. Однако в течение всего периода существования метод обработки хлором в момент выделения подвергался критике со стороны исследователей как зарубежных, так и отечественных. Недостатками метода являлись:

1. Необычайная длительность разрушения органических веществ, составляющих объект исследования, и удаления хлора из жидкостей, полученных после разрушения органических веществ.

2. Отсутствие полноты разрушения органических веществ, входящих в объект исследования, что дало повод (П. Равданикис и А. Сидери) считать, что окисление хлором в момент выделения не должно даже рассматриваться как метод «разрушения», а лишь как метод «обработки» хлором. Под влиянием хлора биологический материал претерпевал значительные изменения, но бесцветная и прозрачная на вид жидкость содержала еще значительные количества органических веществ, что проявлялось при выпаривании ее — наблюдалось образование значительного бурого осадка.

3. Малая чувствительность по отношению к соединениям мышьяка, ртути, свинца, меди.

4. Большие потери мышьяка и ртути при обработке биоматериала.

5. Большое содержание солей в жидкости после разрушения.

В последнее время ко всему этому присоединилась трудность получения соляной кислоты, не содержащей ртути.

В 1929 г. советские химики А. П. Семенцов и В. Л. Павлов, исходя из того, что гипохлориты являются более сильными окислителями, чем хлор, а концентрированные растворы щелочей способны переводить в раствор органические вещества, предложили

метод разрушения хлором не в кислой, а в щелочной среде. Так как метод Семенцова и Павлова не был изучен в достаточной степени, был связан с необходимостью хранения в лаборатории жидкого хлора и приводил к накоплению в минерализате большого количества солей, он не получил широкого распространения в судебнохимических лабораториях.

Из второй группы методов минерализации особенно большое значение приобрел метод разрушения смесью серной и азотной кислот. Первым и необычайно серьезным шагом в этом направлении было теоретическое обоснование необходимости минерализации биологического материала, прежде чем будет возможно произвести его анализ на мышьяк и соли тяжелых металлов. Приоритет в решении этого вопроса принадлежит русскому профессору, фармацевту и врачу А. П. Нелюбину; в «Правилах для руководства судебного врача при исследовании отравлений», опубликованных в 1824 г. в «Военно-медицинском журнале». А. П. Нелюбин не только теоретически обосновал необходимость разрушения, но и предложил для разрушения биоматериала нагревать его с «чистейшей» азотной кислотой до получения прозрачной бесцветной жидкости. Минерализация одной азотной кислотой в первоначальной стадии обработки биоматериала в настоящее время применяется редко, но азотная кислота как окислитель широко используется при разрушении биоматериала до настоящего времени.

В 1848 г. Давжер и Фландин применили разрушение до получения угля («обугливание») азотной кислотой с добавлением 15—20 капель серной кислоты. В 1854 г. Миллон рекомендовал производить разрушение смесью азотной и серной кислот в реторте при нагревании на песчаной бане до получения прозрачной жидкости. Он указывал на пригодность этого метода для исследования биологического материала и отмечал сравнительно небольшие потери As и Hg при разрушении этим методом.

В 1902 г. для количественного определения фосфора в объектах растительного и животного происхождения Мейлер предложил при разрушении азотной и серной кислотами применять KHSO_4 в качестве катализатора. Несколько позднее этот метод был рекомендован для изолирования из биоматериала ионов мышьяка, ртути, свинца и бария.

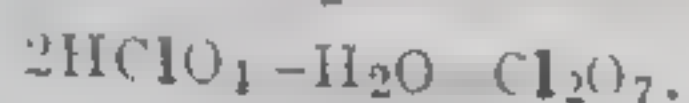
В 1908 г. русский фармацевт Н. К. Равданикис, используя окисляющие и водоотнимающие свойства серной и азотной кислот, детально изучил метод Мейлера, установил соотношение кислот 1 : 4 на 100 г биоматериала, показал ненужность введения KHSO_4 и применил метод к судебнохимическому исследованию. В модификации Равданикиса метод Мейлера медленно входил в судебнохимическую практику, причиной чему было довольно длительное удаление окислов азота из жидкостей, полученных после разрушения. В 1952 г. были разработаны методы ускоренного удаления остатков окислителя из жидкостей, полученных после разрушения биоматериала, а затем рядом советских судебных химиков в период 1951—1957 гг. несколько измененный метод минерализации с помощью серной и азотной кислот был изучен по отношению к мышьяку (Ф. В. Зайковский, А. Н. Крылова), сурьме (А. Н. Крылова), олову (А. Ф. Рубцов), свинцу (А. Н. Крылова), кадмию (Т. М. Моисеева), серебру (А. Н. Крылова), ртути (Ф. В. Зайковский, А. А. Васильева, М. Д. Швайкова, Н. А. Павловская), цинку (Г. И. Кудымов), марганцу (М. М. Мустафаев), хрому (А. Ф. Рубцов), никелю (Л. М. Провоторова), кобальту (Л. Т. Икрамов), таллию (Е. С. Смирнов, Т. Д. Тулинова) и барию (А. Н. Крылова) и прочно вошел в практику судебнохимических лабораторий. Необходимо отметить, что советские авторы, изучая метод разрушения серной и азотной кислотами по отношению к различным соединениям и работая по единому плану, дают количественную характеристику методу, чего до них сделано не было.

Советскими учеными (Е. М. Губарев, 1925; В. Несмелов, 1927) и иностранными авторами (Шулес и Вилец, 1929) для минерализации небольших количеств органических веществ (до 1 г) был предложен метод окисления серной кислотой с пергидролем. В 1940 г. советский судебный химик О. А. Шрейбер применил этот метод к минерализации в судебнохимическом анализе, однако, как показали дальнейшие исследования (С. И. Рохлин и А. Д. Старчевская), он не давал полноты разрушения, был нечувствительным по отношению к ряду катионов (А. Н. Крылова) и требовал применения сравнительно дорогого реактива (пергидроль). Вероятно, вследствие всех этих причин метод получил ограниченное применение в практике судебнохимической экспертизы. Никаких преимуществ перед ним не имел также и метод минерализации с помощью серной кислоты, азотной кислоты и перекиси водорода (С. Я. Глазман и С. С. Барсуцкая, А. А. Васильева и М. Д. Швайкова).

Нельзя не упомянуть имевшего достаточное распространение метода минерализации серной кислотой и нитратом аммония (А. В. Степанов и Неймарк). Этот метод в течение многих лет применялся довольно широко для минерализации объектов, содержащих в своем составе углеводы, хотя, как было установлено позже, не имел особых преимуществ перед методом разрушения серной и азотной кислотами.

В зарубежной литературе имеются указания на применение с целью минерализации смеси серной и хлорной кислот. Впервые разрушение этими кислотами было применено к изолированию кремния из биоматериала. Затем метод вошел и в токсикологические лаборатории.

Минерализация этими кислотами производится в специальном приборе, исключающем опасность улетучивания хлорной кислоты. Окислительные свойства хлорной кислоты довольно сильны, но под влиянием водоотнимающих веществ (H_2SO_4) из нее образуется хлорный ангидрид Cl_2O_7 — взрывоопасное вещество:



Вследствие этого выгода разрушения этим методом становится сомнительной— в результате взрывов неизбежны потери искоемых веществ. Есть указания на потери заметных количеств As, Sb, Mn, Ba, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Bi¹. В СССР хлорная кислота для разрушения биоматериала в судебнохимических лабораториях не применяется².

§ 2. ПОДГОТОВКА ОБЪЕКТА К МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Отобранный для судебнохимического исследования объект—части внутренних органов трупа (с помощью пинцета и ножниц берутся куски от всех доставленных органов—желудка, печени, почки и т. д.), пищевые продукты и др.—измельчают и тщательно перемешивают. Если объект жидкий (например, моча), то количество его измеряют. В случае необходимости, например для дальнейшего разрушения с помощью серной и азотной кислот, жидкий объект слабо подщелачивают в фарфоровой чашке карбонатом натрия и упаривают или выпаривают досуха на водяной бане.

Если объект консервирован винным спиртом, его также слабо подщелачивают карбонатом натрия (для разложения летучих хлоридов мышьяка, ртути и пр.), помещают в фарфоровую чашку и спирт отгоняют на водяной бане при возможно низкой температуре (40—50°). Присутствие спирта может вызвать взрыв при разрушении объекта соляной кислотой и хлоратом калия.

Количество объекта, которое берут для разрушения, зависит от общего количества объекта исследования, обстоятельств дела и других моментов. Например, если известно, что отравленный жил после отравления сравнительно долгое время, в течение которого шло выделение принятого вещества (например, препаратов ртути), или когда имеются какие-то указания на малую дозу принятого вещества, приходится брать возможно большее количество объекта. Когда таких указаний нет, берут в большинстве случаев 100 г материала.

При малых количествах объектов, доставленных для исследования вещественных доказательств, приходится употреблять для минерализации также остатки от перегонки с водяным паром, из которых избыток воды удаляется, как описано выше при исследовании жидкостей. При значительных количествах объектов, подлежащих разрушению (например, 400—500 г внутренних органов трупа, 50—100 г хлеба или муки), целесообразно, а иногда даже необходимо разделить объект на 2—3 или больше порций и разрушать каждую из них отдельно, а затем полученные после минерализации жидкости слить вместе. Параллельно с разрушением органического вещества иногда для контроля реактивов бывает необходима постановка слепого опыта.

§ 3. МЕТОДЫ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

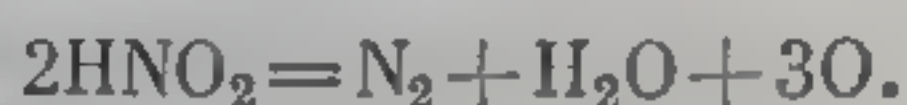
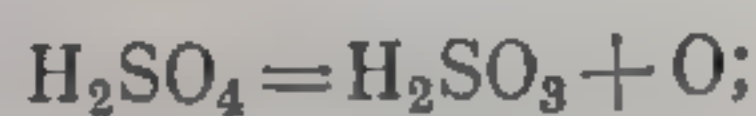
Все применяемые в практике судебнохимической экспертизы методы минерализации можно разделить на общие и частные. Общие методы минерализации обычно относятся к методам влажной минерализации, методам разрушения с помощью кислот. Методы сухой минерализации применяются в настоящее время только в качестве частных методов.

¹ Analyt. Chem., 1949, VI, 21, № 6, p. 700—701.

² М. Д. Швайкова. Аптечное дело, 1953, № 5, стр. 55—62.

1. Минерализация биоматериала с помощью серной и азотной кислот

В настоящее время этот метод разрушения занимает в наших лабораториях главенствующее положение. Он успешно применяется как для минерализации объектов исследования, богатых белками, так и для разрушения пищевых продуктов, фуража и тому подобных биоматериалов, содержащих углеводы. Метод пригоден для дальнейшего исследования минерализата на наличие подавляющего большинства катионов, имеющих токсикологическое значение, т. е. он может рассматриваться как общий метод минерализации. В основе метода лежат следующие химические реакции:



Выделяющийся при этих реакциях кислород идет на окисление органических веществ. Как видно, механизм минерализации сводится здесь в основном к отнятию воды от органических веществ, составляющих объект исследования и окислению их за счет азотной, частично и серной кислот.

Техника минерализации (рис. 43). Подготовленный для минерализации объект исследования помещают в колбу Кьельдаля 1 емкостью 300—500 мл и прямо в ней заливают 75 мл смеси из равных объемов дистиллированной воды, серной кислоты и азотной кислоты (75 мл смеси берут из расчета на 100 г биоматериала)¹. Колбу закрепляют в штативе в вертикальном положении с таким расчетом, чтобы дно ее находилось на расстоянии 1—2 см от асбестовой сетки. Над колбой укрепляют делительную воронку 2, содержащую азотную кислоту (1 : 1). Когда прибор подготовлен, начинают нагревать колбу, содержащую объект исследования и реактивы, причем сначала нагревание ведут очень осторожно.

В процессе разрушения органических веществ обычно наблюдаются несколько стадий. Прежде всего идет разрушение форменных элементов. Эта стадия непродолжительна, всего 30—40 минут. По окончании этой стадии получается прозрачная жидкость, окрашенная в желтый цвет. После этого колбу с объектом исследования опускают на асбестовую сетку и усиливают нагревание, хотя и здесь необходимо старательно избегать обугливания объекта исследования, особенно жира.

Рис. 43. Прибор для разрушения биоматериала серной и азотной кислотами.

1—колба Кьельдаля;
2—делительная воронка.

Стадия разрушения жира протекает при постоянном добавлении по каплям из делительной воронки азотной кислоты. Нет необходимости допускать большой избыток азотной кислоты, поэтому ее добавляют с таким расчетом, чтобы бурные

¹ Модификация метода, принятая в Государственном научно-исследовательском институте судебной медицины Министерства здравоохранения СССР.

пары окислов азота, образующиеся в колбе в процессе минерализации, не выходили из колбы и не поступали в воздух лаборатории. Стадия разрушения жира длится 3—4 часа, а при более слабом нагревании и объектах исследования, содержащих много жира, — 6—8 часов. Причину длительного разрушения жира, по-видимому, нужно искать в летучести жиров и жирных кислот, их составляющих. Части жира или жирные кислоты возгоняются, конденсируются в менее нагретых частях колбы, затем частями стекают в колбу, где медленно разрушаются под влиянием кислот.

Концом разрушения серной и азотной кислотами считают такое состояние минерализата, когда бесцветная жидкость при нагревании ее без добавления азотной кислоты до появления белых паров серной кислоты не дает больше потемнения. После разрушения и охлаждения минерализат обычно бесцветен или окрашен в слегка желтоватый цвет и прозрачен. При наличии окрашенных ионов (Cu^{2+} , Cr^{3+}) или содержании Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} минерализат может быть окрашен в тот или иной цвет или содержать осадок. При необходимости исследования биоматериала на наличие Hg^{2+} нужно соблюдать ряд предосторожностей во избежание потерь его или применять особую методику (стр. 327—334).

Достоинства и недостатки метода минерализации серной и азотной кислотами. Метод обладает рядом преимуществ перед другими методами минерализации. Из числа их необходимо отметить: 1) полноту разрушения органических веществ, что сказывается на большей чувствительности его по отношению к ряду катионов по сравнению с некоторыми другими методами минерализации; 2) сравнительно быстрое достижение полноты разрушения органических веществ; 3) довольно малые объемы получаемого минерализата.

Сравнение общих методов минерализации между собой при учете только трех факторов (Г. И. Кудымов): время минерализации, количество затраченных реактивов и объемы жидкостей, полученных по окончании минерализации, как видно из приводимой табл. 11, говорит в пользу метода разрушения серной и азотной кислотами.

Таблица 11

Сравнительная характеристика методов минерализации

Метод минерализации	Время разрушения, час	Реактивы		Объемы жидкостей после минерализации, мл
		кислота, мл	окислители	
H_2SO_4 и HNO_3	4—7	25	HNO_3 70—90 мл	22—24
H_2SO_4 и NH_4NO_3	66—70	200	NH_4NO_3 120 г	185—195
HCl и KClO_3	30—46	250—400	KClO_3 20—40 г	300—400

К числу недостатков метода относится возможность больших потерь Hg^{2+} за счет летучести ее соединений и необходимость принятия мер к предотвращению этих потерь.

2. Обработка биоматериала хлором в момент выделения

Метод предложен в 1844 г. Фрезениусом и Бабо (принцип минерализации хлором в момент выделения был высказан ранее Дюфло и Миллоном, а способ обесцвечивания объекта пропусканием газообразного хлора применен еще в 1820 г.) и рекомендовался для изолирования соединений мышьяка и тяжелых металлов из биоматериала, богатого белками. В настоящее время метод разрушения хлором все больше

и больше утрачивает свое значение и уступает место методу разрушения смеси перманганатной и азотной кислот. Обработка хлором применяется теперь главным образом только при специальных исследованиях на наличие Hg^{2+} .

В основе метода обработки хлором в момент выделения лежат следующие реакции:



т.е. механизм обработки сводится к тому, что хлор сначала хлорирует органические вещества, составляющие объект исследования, вызывая сначала их распад, а затем окисление. Выше мы указывали, что полноты окисления при этом не достигается. Особенно это относится к жиру и клетчатке, поэтому метод обработки хлором никогда не рекомендовался для изолирования катионов из таких объектов исследования, как углеводы или вещества, их содержащие.

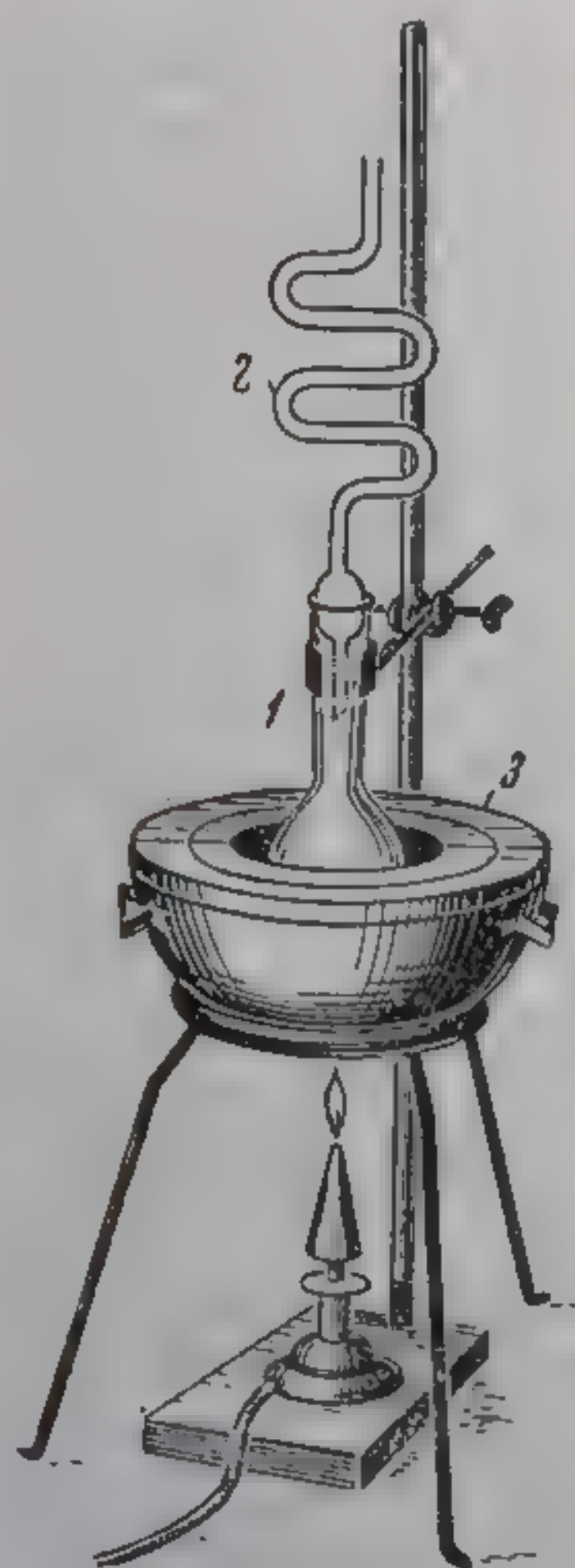


Рис. 44. Прибор для обработки биоматериала хлором в момент выделения.

1 — круглодонная колба;
2 — воздушный холодильник;
3 — водяная баня.

Техника обработки хлором (рис. 44). Подготовленный для минерализации объект исследования помещают в объемистую круглодонную колбу 1 из твердого стекла, заполняя не более $\frac{1}{3}$ ее объема. Отверстие колбы закрывают новой корковой пробкой с проходящей через нее стеклянной трубкой длиной 75—100 см, изогнутой в виде спирали или загнутой в обе стороны углами и играющей роль воздушного холодильника 2, задерживающего следы паров. Колбу помещают глубоко в водяную баню 3, обернув кольца бани полосками бумаги или ткани.

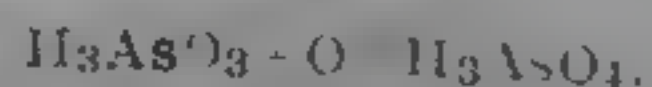
Объект смешивают до образования жидкой кашицы с раствором судебнохимически чистой 12% (приблизительно) соляной кислоты. В случаях, когда объект представляет собой жидкость, прибавляют концентрированную кислоту прямо к объекту с таким расчетом, чтобы содержание соляной кислоты было приблизительно равно 12%. Прибавление концентрированной кислоты недопустимо, так как наряду с ускорением разрушения она в известной мере привела бы к реакции ее с соединениями мышьяка и их потерей за счет улетучивания:



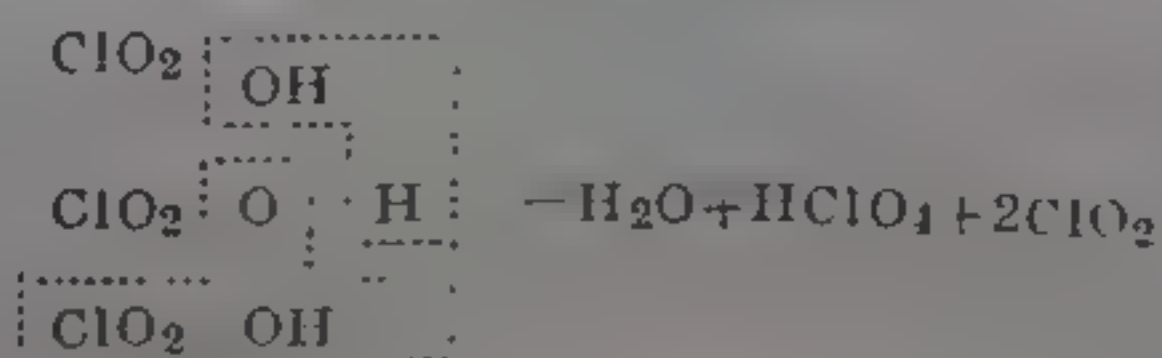
Достаточное количество воды, сдвигая равновесие влево, предохраняет минерализат от образования летучих соединений мышьяка.

Когда все подготовлено для проведения обработки и колба с материалом, смешанным с соляной кислотой, помещена в холодную водяную баню, в нее вносят 1—2 г бертолетовой соли в виде кристаллов и только после этого начинают нагревание водяной бани. Дальнейшее прибавление бертолетовой соли малыми порциями в виде кристаллов обуславливает более медленную реакцию ее с соляной кислотой и наиболее полезную работу хлора с наименьшим его улетучиванием.

Наряду с разрушением органического вещества в процессе разрушения мышьяковистая кислота окисляется в мышьяковую:



Последняя труднее реагирует с хлористым водородом, труднее образует летучий треххлористый мышьяк. Нагревание продолжают, добавляя время от времени небольшие порции бертолетовой соли, не допуская избытка последней. Содержимое колбы иногда перемешивают путем покачивания ее, чтобы не допустить скопления на дне колбы больших количеств бертолетовой соли и избежать образования взрывоопасной двуокиси хлора ClO_2 :



Если при добавлении бертолетовой соли хлора в реакционной колбе все же не выделяется, что может быть объяснено израсходованием HCl , осторожно прибавляют некоторое количество концентрированной соляной кислоты. Обработка объекта идет в несколько стадий: сначала твердые части объекта переходят в раствор, происходит разрушение форменных элементов, но еще не разрушение органического вещества. Далее идет уже превращение сложного органического вещества в более простые. Вторая стадия требует более продолжительного времени, чем первая, — до нескольких дней.

Операцию ведут до сохраняющегося постоянным цвета жидкости, т. е. до тех пор, пока при нагревании в течение 20—30 минут без добавления бертолетовой соли по израсходованию хлора не будет происходить потемнения.

Постоянный надзор за разрушением и частое добавление бертолетовой соли малыми порциями значительно сокращают время разрушения, все же требуя от работающего терпения.

В судебнохимическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины была проведена работа (Е. Е. Рождественская) по изучению зависимости времени разрушения объектов бертолетовой солью и соляной кислотой от способа добавления бертолетовой соли. Оказалось, что добавление ее малыми порциями, но при постоянном наблюдении, чтобы всегда был действующий хлор (последнее достигается добавлением малых порций по 0,5—1 г), весьма сокращает время фактического разрушения. Конечно, имеет значение и характер объекта: наименьшего времени требует желудок и кишечник при отсутствии в них содержимого; разрушение 100 г объекта достигается в течение 10 часов «фактической» работы; 300 г разрушается в течение 18 часов. Большее количество и наличие содержимого желудка и кишок потребовало бы и большего времени: например, 100 г объекта — 18 часов. На разрушение других органов (печени, селезенки и пр.) при 100 г объекта затрачивалось от 12 до 32 часов. Во всех случаях указываются часы «фактической» работы, когда все время в колбе для разрушения поддерживается максимальное количество хлора, что заметно по желтому окрашиванию содержимого колбы. При этом количество хлората на 100 г объекта колебалось от 10 до 25 г.

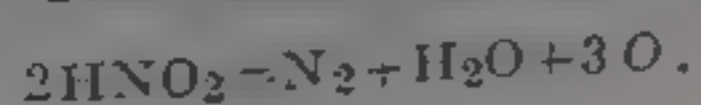
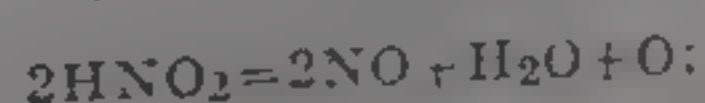
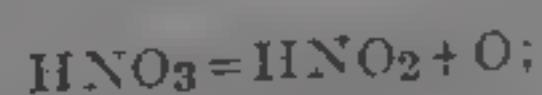
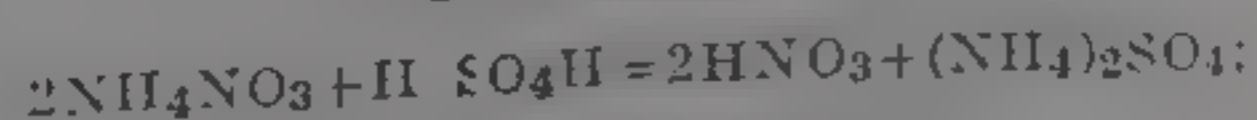
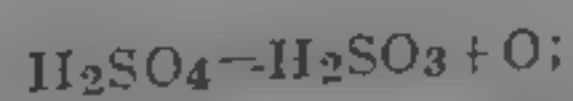
Когда получено отсутствие изменений в цвете жидкости, дальнейшее продолжение обработки хлором уже не достигает цели. Довольно большое количество органических веществ при этом способе остается неразрушенным. Присутствие их проявляется при последующем осаждении металлов сероводородом; с ним вместе они переходят в осадок, маскируя цвет сернистых соединений. Возникает необходимость в дополнительном разрушении. Жидкость после обработки биоматериала хлором имеет соломенно-желтую окраску, иногда содержит осадок AgCl , PbSO_4 , BaSO_4 , неразрушенную клетчатку или жир.

Достоинства и недостатки метода обработки хлором в момент выделения. Основными недостатками метода обработки хлором в момент выделения являются: 1) неполнота разрушения органических веществ; 2) длительность проведения операции обработки в целях изолирования катионов мышьяка и тяжелых металлов; 3) значительные потери As и Hg при обработке хлором; 4) большие объемы жидкостей, получаемых для дальнейшего их исследования; 5) низкая чувствительность по отношению к большинству токсикологически важных катионов. Лица, проверявшие этот метод, указывают и еще на некоторые недостатки метода. Сравнительная оценка методов минерализации по отношению к ряду токсикологически важных веществ оказалась не в пользу метода обработки хлором, а потому он постепенно утрачивает свое бывшее значение в судебнохимических, санитарно-гигиенических и других лабораториях и уступает место (в СССР) методу минерализации с помощью серной и азотной кислот.

3. Минерализация биоматериала серной кислотой и нитратом аммония

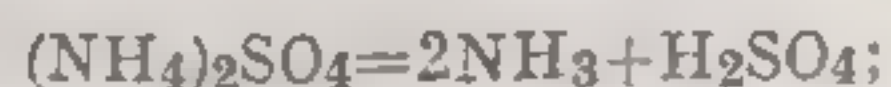
На протяжении определенного отрезка времени в качестве общего метода разрушения органических веществ, особенно при исследовании таких богатых углеводами объектов, как некоторые пищевые продукты: хлеб, мука, патока, растительные продукты или краски, остатки мочи по ее выпариванию и т. п., довольно большим успехом пользовался метод разрушения серной кислотой и нитратом аммония.

В основе этого метода лежат следующие реакции:



Кислород, выделяющийся при последней реакции, идет на окисление органических веществ, т. е. механизм разрушения этим способом, так же как и разрушения серной и азотной кислотами, сводится к отнятию воды от biomateriala и концентрированной серной кислотой и окислению его азотной, частично и серной кислотой. Наряду с окислением органических веществ, по-видимому, идут и процессы нитрования их.

Помимо указанных выше реакций, идут побочные реакции термического разложения солей аммония:



Техника минерализации серной кислотой и нитратом аммония. Объект, по возможности освобожденный от воды и хорошо измельченный, во избежание разбрызгивания помещают в объемистую фарфоровую чашку, смешивают при помощи стеклянной палочки с пятикратным — четырехкратным объемом концентрированной серной кислоты и нагревают на водяной бане. Вскоре начинается обугливание, часто с бурным выделением угольного ангидрида. Когда бурная реакция начинает стихать, прибавляют очень маленькими порциями высушенный нитрат аммония¹. После того как жидкость перестанет сильно пениться, ее переливают (в случае необходимости разбавляют концентрированной серной кислотой) в одну или несколько колб Кьельдаля, заполняя последние не более чем на половину их объема, ополаскивают чашку концентрированной серной кислотой, сливая в колбы, и очень осторожно, медленно нагревают на сетке с асбестом или асбестовой тарелке, укрепив колбу при помощи железного кольца в штативе в наклонном положении. Когда масса перестанет вспучиваться, в колбу вносят время от времени небольшими порциями сухой нитрат аммония. Последний прибавляют с таким расчетом, чтобы желто-оранжевые пары окислов азота не выходили из колбы. Нагревание и добавление нитрата аммония продолжают до тех пор, пока жидкость не станет бесцветной или лишь слегка желтоватой и пока окраска не будет изменяться при нагревании до появления белых паров серной кислоты без добавления нитрата аммония. В осадке после минерализации серной и азотной кислотами могут быть Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} .

Достоинства и недостатки метода разрушения органических веществ серной кислотой и нитратом аммония. Основным достоинством этого метода минерализации является полнота разрушения органических веществ и более быстрое, чем обработка хлором в момент выделения, проведение операции минерализации.

По сравнению с минерализацией серной и азотной кислотами метод не только не обладает никакими преимуществами, но дает большие объемы минерализата с очень высоким содержанием солей. Значение метода в судебнохимической практике в настоящее время невелико.

4. Минерализация с помощью серной кислоты и пергидроля

Объект обрабатывают либо концентрированной, либо разбавленной серной кислотой, затем к жидкости по частям осторожно прибавляют пергидроль, имеющий значительный запас активного кислорода, и нагревают в колбе Кьельдаля на пламени с сеткой до тех пор, пока жидкость не станет бесцветной или слегка желтоватой, что может быть при избытке солей железа. Полученную жидкость разбавляют десятикратным количеством воды. Остатки пергидроля удаляют добавлением сульфата натрия (SO_2 удаляют кипячением) или сульфата гидразина и далее поступают как обычно с минерализатом.

Метод разрушения с помощью серной кислоты и пергидроля почти совершенно не применяется в практике судебнохимической экспертизы, так как он не обеспечивает полноты разрушения объекта исследования (особенно трудно разрушается жир) и требует больших затрат пергидроля.

5. Минерализация сплавлением с содой и натриевой селитрой

Метод относится к числу частных методов минерализации органических веществ. В качестве самостоятельного метода минерализации он применяется редко, так как требует соблюдения ряда условий, т. е. малого

¹ Чрезвычайно опасно при этом спутать нитрат аммония с бертолетовой солью, так как может произойти взрыв. Поэтому на месте работы с серной кислотой не должно быть бертолетовой соли.

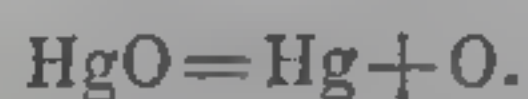
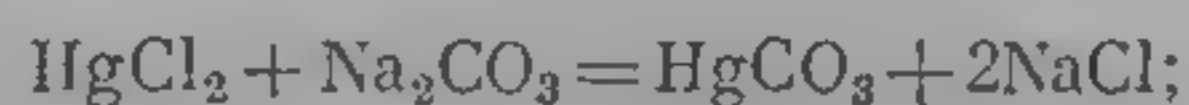
количества объекта исследования, отсутствия Hg^{2+} и др. Гораздо чаще он встречается как дополнительный метод разрушения, например после обработки хлором в момент выделения для качественного исследования на наличие As^{5+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} и Sn^{4+} или разделения Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ .

В качестве самостоятельного метод удобен лишь при специальных исследованиях на наличие мышьяка при малых количествах объекта исследования (пилюли, органические красители, органические препараты мышьяка, остатки мочи, волосы, ногти и т. п.).

Техника разрушения. Для разрушения 1—2 г объекта растирают в фарфоровой чашке со смесью 2 ч. карбоната и 1 ч. нитрата натрия, смачивают водой и высушивают на водяной бане. Затем в тигель емкостью 30—50 мл помещают 5—6 г сухого нитрата натрия и, осторожно нагревая, расплавляют смесь, после чего пламя убавляют, нагревая содержимое тигля так, чтобы лишь не застыл сплав, и при помощи фарфорового шпателя или ложечки вносят подготовленный объект в расплавленную селитру чрезвычайно малыми порциями. Внесение объекта производят с таким расчетом, чтобы в тигле не вспыхивало сильное пламя и вещество при этом не удалялось в виде пыли с избытком выделяющихся газов. Следующую порцию объекта вносят лишь тогда, когда сгорела предыдущая (исчезла черная окраска сплава от угля). По сжигании всего объекта фарфоровую чашку, содержащую его, несколько раз «ополаскивают» сухим карбонатом натрия и последний сыпают в тигель. Затем тигель охлаждают, а содержимое его обрабатывают кипящей водой.

Водный раствор обрабатывают дальше тем или иным способом в зависимости от тех задач, которые поставлены перед исследователем.

Применение метода сплавления с содой и натрпевой селитрой возможно только при исключении из плана исследования обнаружения и определения соединений ртути, так как ртуть в процессе сплавления восстанавливается до металла и полностью улетучивается:



6. Минерализация простым сжиганием

Вторым частным методом, имеющим применение только при дальнейшем исследовании золы на наличие солей меди или марганца, является метод простого сжигания.

Техника разрушения. Подготовленный к минерализации объект исследования, например растительные консервы (зеленый горошек, огурцы и т. п.) или части органов при специальных заданиях исследовать их на марганец, высушивают, обугливают в фарфоровой чашке при осторожном нагревании на песчаной бане или на асбестовой тарелке.

Когда объем остатка уменьшится, остаток обуглится или даже превратится в пепел, его смачивают концентрированным раствором нитрата аммония, высушивают на водяной бане, помещают в большой фарфоровый тигель и осторожно нагревают на очень маленьком пламени, держа вначале дно тигля высоко над пламенем, не допуская вспышки угля и заставляя его медленно истлевать. Если полученная зола имеет черный или серый цвет от оставшегося угля, ее снова смачивают раствором нитрата аммония, высушивают на водяной бане и прокалывают.

Золу затем обрабатывают при нагревании азотной или соляной кислотой и фильтруют. Полученный раствор выпаривают досуха на водяной бане, остаток растворяют в небольшом количестве воды и исследуют в первом случае (после обработки азотной кислотой) на медь, во втором (после обработки соляной кислотой)—на марганец.

§ 4. МЕТОДЫ УДАЛЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЯ ИЗ ЖИДКОСТЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ БИОМАТЕРИАЛА

Независимо от того, каким методом проводилась минерализация биоматериала, жидкость, полученная после минерализации, или, как мы будем называть ее в дальнейшем, *минерализат*, в большинстве случаев содержит то или иное количество окислителя, мешающего дальнейшему проведению качественного и количественного его исследования. При минерализации с помощью серной и азотной кислот, равно как и при минерализации серной кислотой и нитратом аммония, это будут окислы азота, при обработке хлором в момент выделения это будет хлор, при минерализации серной кислотой и пергидролем это будет пергидроль. Дальнейший ход судебнохимического анализа требует удаления окислителя из минерализата.

Удаление остатков окислов азота из жидкостей, полученных разрушением с помощью серной и азотной кислот (денитрация)

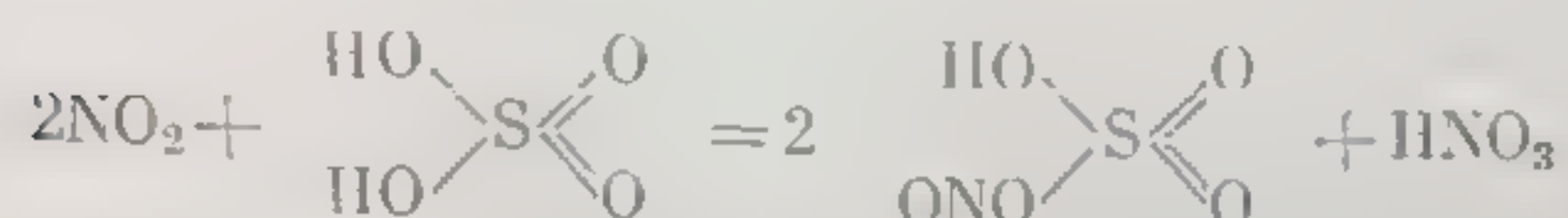
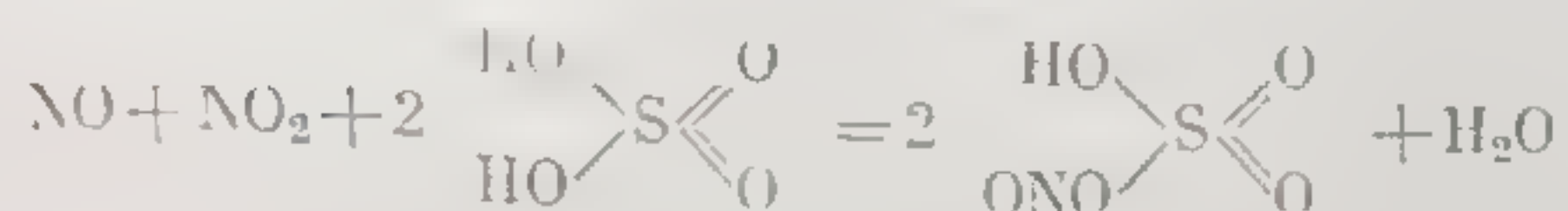
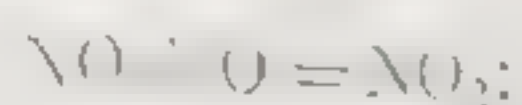
Жидкость, полученная после минерализации с помощью серной и азотной кислот, как правило, содержит окислы азота. Если каплю холодного минерализата смешать с раствором дифениламина в серной кислоте¹ (лучше реакцию проводить на фарфоровой поверхности), образуется почти всегда синее окрашивание, указывающее на наличие окислителя (в данном случае окислов азота) в минерализате. Для удаления окислов азота из минерализата применяются 2 способа.

Гидролизный способ

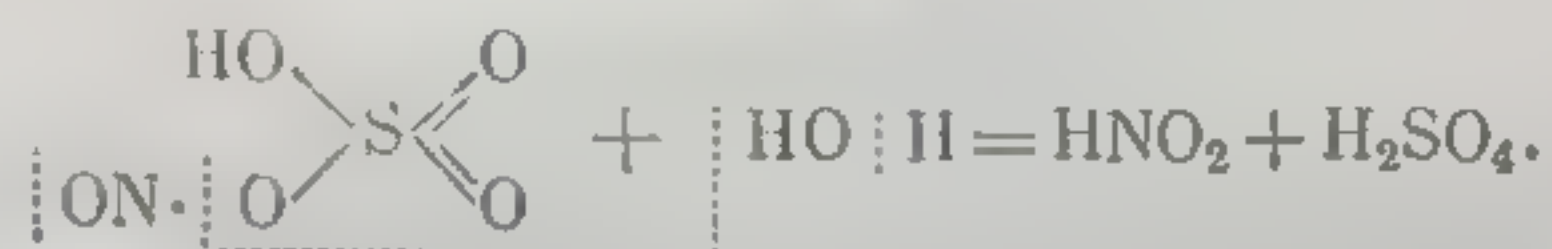
Минерализат в фарфоровой чашке разбавляют в 5—10 раз дистиллированной водой, помещают на асбестовую сетку и при осторожном нагревании во избежание разбрызгивания жидкости упаривают до появления на поверхности жидкости тяжелых белых паров серного ангидрида. После этого отставляют горелку и охлаждают содержимое чашки. Холодную жидкость вновь проверяют с раствором дифениламина в серной кислоте и при положительном результате реакции вновь повторяют весь цикл операций до тех пор, пока дифениламин не покажет, что окислы азота полностью удалены из минерализата. Удаление окислов азота из минерализата гидролизным способом требует затраты нескольких часов времени, так как в минерализате в результате взаимодействия окислов азота с концентрированной серной кислотой (выше 73%) образуется *нитроэтил-*

¹ Раствор дифениламина готовят следующим образом: 0,5 г дифениламина растворяют в смеси, состоящей из 100 ч. судебнохимической чистой (безазотной) серной кислоты и 20 ч. дистиллированной воды.

серная кислота, устойчивая к термическим воздействиям:



Под влиянием воды нитрозилсерная кислота способна к гидролизу и дает в результате его H_2SO_4 и HNO_2 ¹



Реакция гидролиза обратима, и состояние равновесия определяется уравнением:

$$K_c = \frac{[\text{HSNO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot [\text{HNO}_2]}$$

с повышением температуры степень гидролиза увеличивается. Большая часть окислов азота при гидролизном методе удаляется в первый час денитрации, остальная удаляется затем чрезвычайно медленно (до 9—17 часов), т. е. удаление окислителя происходит неравномерно.

Методы денитрации с помощью химических веществ

Из приведенного выше уравнения гидролиза нитрозилсерной кислоты видно, что, если в процессе гидролиза удалить азотистую кислоту, то реакция денитрации пойдет в одном направлении—слева направо. Это соображение было принято во внимание рядом химиков и инженеров и использовано ими для денитрации технической и отработанной серной кислоты в сернокислотной промышленности (В. С. Ефимов, Э. Ю. Ливергант, М. Е. Неймарк, И. П. Осипов, К. М. Малин и др.), денитрации минерализаторов консервов (В. В. Тихомиров и Ф. П. Шалайкины²) и денитрации минерализаторов в судебнохимических лабораториях (Ф. В. Зайковский³). В судебнохимическом анализе в качестве химических веществ, способствующих денитрации, применяются формальдегид, мочевины и сульфит натрия. Денитрация с помощью этих веществ основана на гидролизе нитрозилсерной кислоты и восстановлении азотистой кислоты—продукта гидролиза нитрозилсерной кислоты—до легко удаляемых из жидкостей окиси азота NO и элементарного азота N_2 .

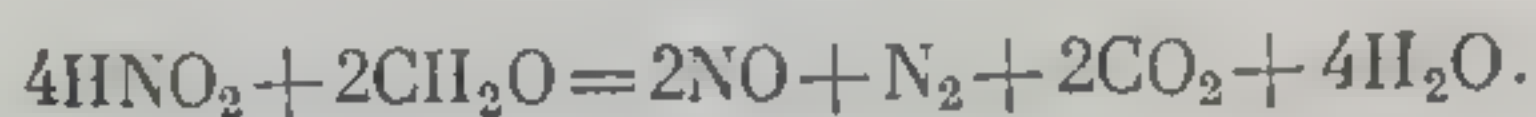
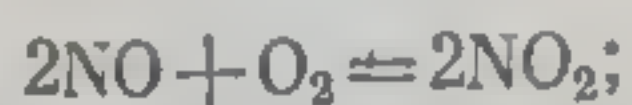
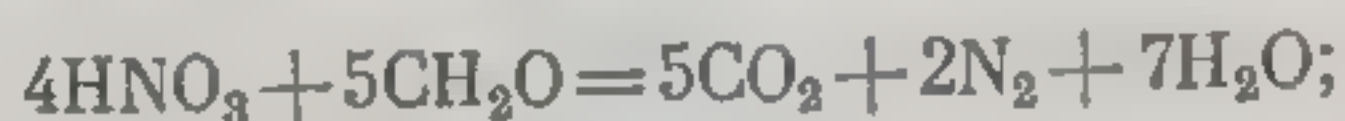
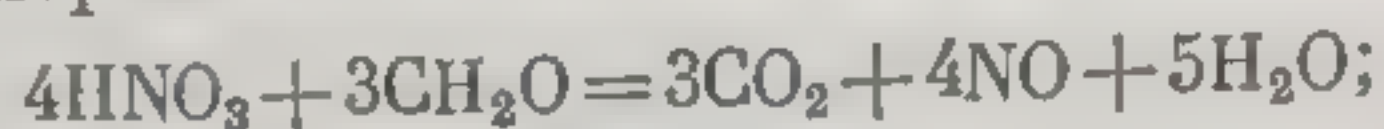
¹ Нитрозилсерная кислота в чистом виде представляет собой бесцветные кристаллические пластинки с температурой плавления 73°. На влажном воздухе она разлагается с выделением азотистого ангидрида N_2O_3 . С небольшим количеством воды образует ярко-синюю жидкость, цвет которой присущ, по-видимому, азотистой кислоте. Нитрозилсерная кислота растворяется в концентрированной серной кислоте, причем растворы эти очень стойки по отношению к нагреванию. Под влиянием воды она подвергается гидролизу, при этом в 100% серной кислоте степень ее гидролиза равна 0; с понижением концентрации серной кислоты степень гидролиза повышается и в 57,5% серной кислоте равна 100%.

² Лабораторная практика, 1940, № 12, стр. 25—27.

³ Аптечное дело, 1952, № 4, стр. 37—42 и № 5, стр. 35—38.

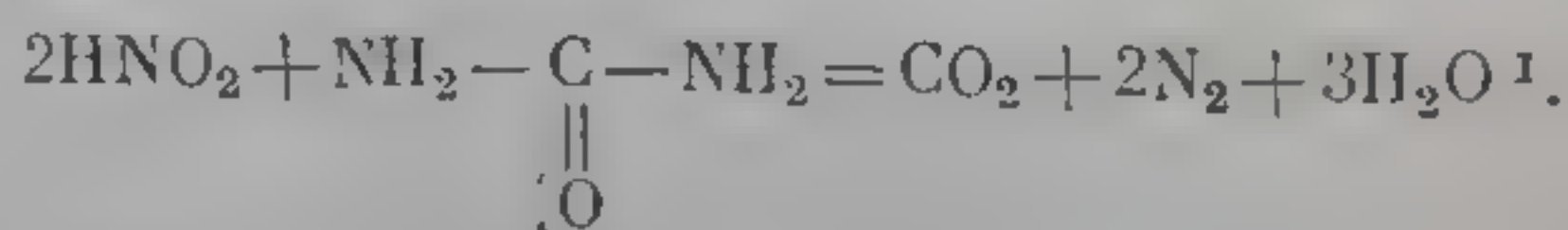
а) Д е н и т р а ц и я м и н е р а л и з а т а ф о р м а л ь д е г и д о м (ф о р м а л и н о м). К минерализату добавляют 10—15 мл дистиллированной воды и затем смесь нагревают до 110—130°. В нагретую жидкость осторожно, по каплям, избегая избытка, вносят формалин, время от времени перемешивая жидкость. Наблюдается бурное выделение пузырьков газа (NO и N₂), часто окрашенного в оранжевый цвет вследствие окисления NO кислородом воздуха в NO₂.

Удобство применения формальдегида заключается в том, что он как энергичный восстановитель взаимодействует и с азотистой кислотой, получающейся при гидролизе нитрозилсерной кислоты, и с азотной кислотой, содержащейся в минерализате часто в избытке:

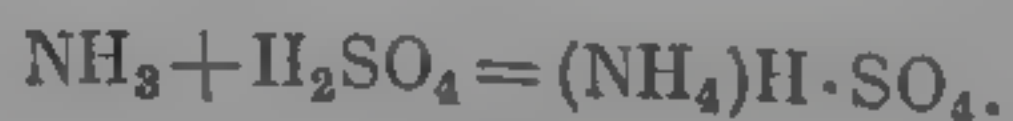
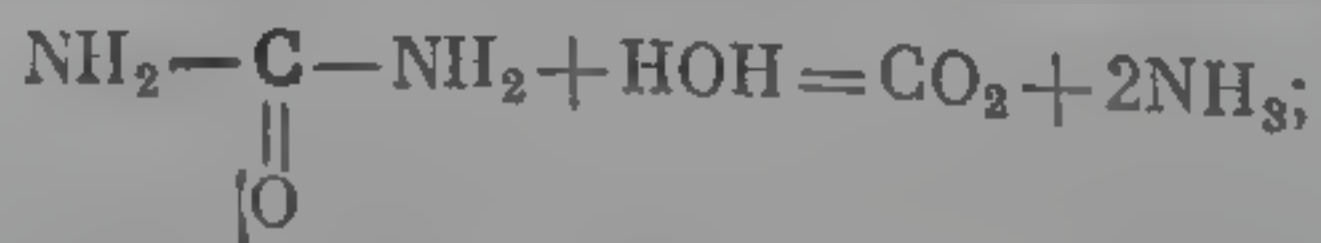


На денитрацию при помощи формальдегида расходуется до 2 мл формалина и реакция заканчивается через 1—2 минуты. Остатки непрореагировавшего формалина удаляют либо нагреванием жидкости в течение 5—10 минут, либо добавлением в нагретую жидкость 5—10 капель пергидроля. Окончание денитрации определяют по отсутствию синего окрашивания при прибавлении раствора дифениламина в серной кислоте.

б) Д е н и т р а ц и я м и н е р а л и з а т а м о ч е в и н о й. Минерализат нагревают до 135—145° и в нагретую жидкость небольшими порциями при постоянном помешивании вносят сухую мочевины, избегая введения избытка ее:



На процесс денитрации мочевиной требуется 3—5 минут и расходуется около 2,5 г мочевины. Непрореагировавшая мочевина при дальнейшем нагревании с жидкостью, содержащей серную кислоту, легко омыляется с образованием CO₂ и сульфата аммония:



Конец денитрации определяется так же, как и в предыдущем случае, реакцией с раствором дифениламина в серной кислоте.

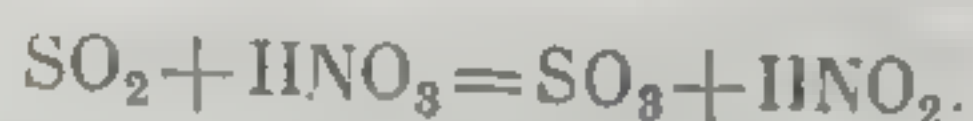
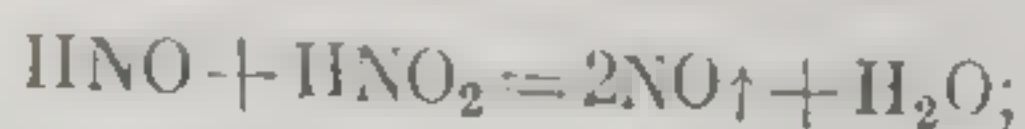
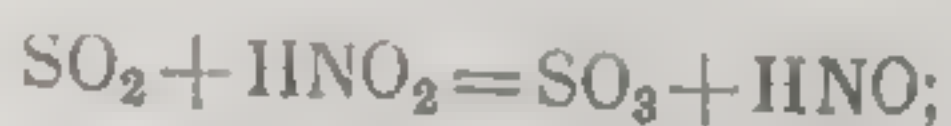
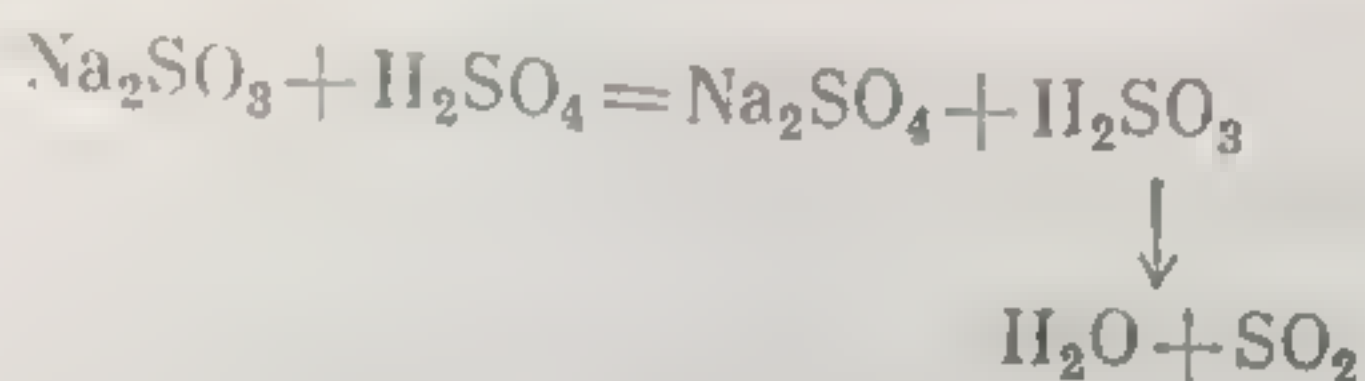
Некоторым неудобством применения мочевины является то обстоятельство, что денитрация с ее помощью легко и без осложнений протекает лишь в тех случаях, когда минерализат не содержит азотной кислоты или содержит только следы последней. Поэтому до проведения процесса денитрации мочевиной минерализат необходимо после окончания минерализации нагревать на асбестовой сетке 30—40 минут для удаления избытка азотной кислоты.

в) Д е н и т р а ц и я м и н е р а л и з а т а с у л ь ф и т о м н а т р и я. Охлажденный минерализат после удаления избытка азотной кислоты нагреванием в течение 30—40 минут разбавляют дистиллированной

¹ Аналогично идет реакция с тиомочевинной: $\text{HNO}_2 + \text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2 = \text{HNCS} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Неудобство применения тиомочевины заключается в том, что роданиды в дальнейшем разлагаются с выделением осадка серы.

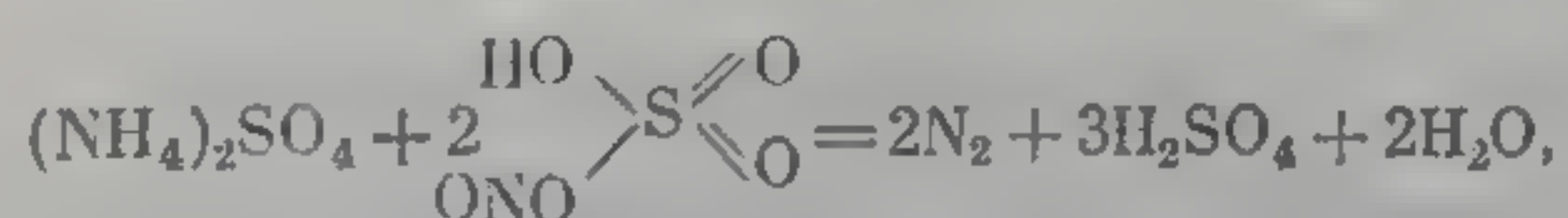
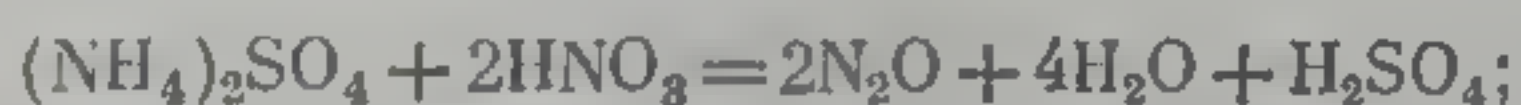
водой до 40—50% содержания серной кислоты (исходят из концентрации серной кислоты в минерализате в 75—98%), нагревают до 110° и в жидкость небольшими порциями при помешивании вносят 10% раствор сульфита натрия. Время от времени капельки охлажденного минерализата испытывают реакцию с раствором дифениламина в серной кислоте.

Денитрация с помощью сульфита натрия сводится к денитрации с сернистым ангидридом:



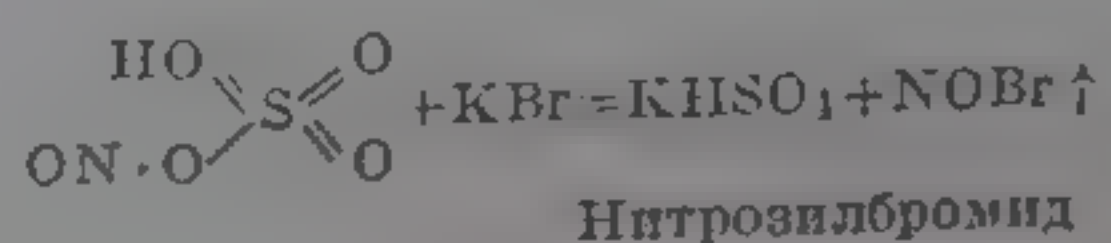
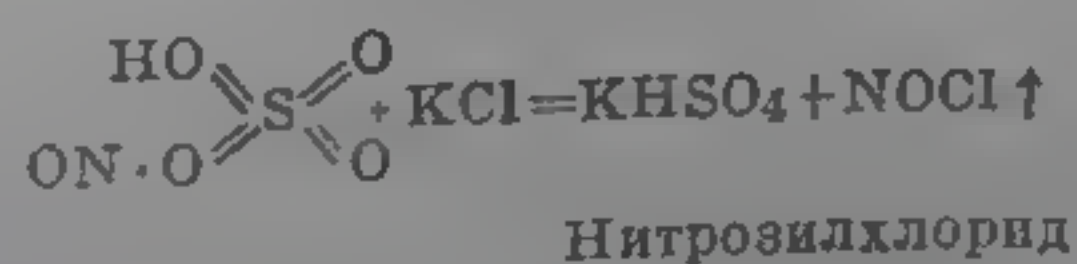
На денитрацию с помощью сульфита обычно требуется 5—15 минут и расходуется около 12 г сульфита натрия. Избыток сернистого ангидрида удаляют нагреванием и добавлением к нагретой жидкости 5—10 капель пергидроля. Из трех описанных методов денитрации наиболее широко вошел в практику судебнохимических лабораторий метод денитрации с помощью формальдегида¹.

Интересно отметить, что в роли денитраторов применяются также многие другие вещества и в частности соли аммония: сульфат аммония, оксалат аммония и др. Способностью сульфата аммония взаимодействовать при высоких температурах с азотной кислотой частично и с нитрозилсерной кислотой по приведенным уравнениям:



т. е. являться денитратором, объясняется, с одной стороны, отсутствие (в большинстве случаев) окислов азота в минерализатах после разрушения с участием серной кислоты и нитрата аммония, с другой — непроизводительная затрата больших количеств нитрата аммония при разрушении этим способом (до 120 г на 100 г биоматериала). В процессе разрушения нитратом аммония и серной кислотой одновременно в реакционной смеси идут два процесса: минерализация азотной кислотой, образующейся при взаимодействии нитрата аммония с серной кислотой, и частичная денитрация образовавшейся азотной кислоты под влиянием сульфата аммония. Методы денитрации, особенно с помощью химических веществ, как более быстрые, в ходе судебнохимического анализа применяются после минерализации серной и азотной кислотами, серной кислотой и

¹ Исходя из свойств нитрозилсерной кислоты можно применить и еще один метод денитрации — разложение нитрозилсерной кислоты с образованием из нее летучих соединений, например:



нитратом аммония, после сплавления с содой и натриевой селитрой. Вопросы удаления избытка пергидроля после минерализации серной кислотой и пергидролем несколько затронуты на стр. 280. Подробно этот вопрос не будет рассматриваться, так как метод минерализации с применением пергидроля почти не применяется в судебнохимической экспертизе.

§ 5. УДАЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЯ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ БИОМАТЕРИАЛА ХЛОРОМ В МОМЕНТ ВЫДЕЛЕНИЯ (ДЕХЛОРИРОВАНИЕ)

Применяются два способа дехлорирования.

1. Жидкость, полученную после разрушения хлором, не фильтруя, разбавляют в 5—6 раз дистиллированной водой, чтобы получилась приблизительно 2% соляная кислота, переносят в большую фарфоровую чашку и ставят для удаления хлора на водяную баню, нагретую до 50°; для установления отсутствия хлора в пары жидкости (прямо над чашкой или над небольшой частью ее, 2—3 мл, нагретой в пробирке) вносят полоску йодкрахмальной бумаги—отсутствие посинения этой полоски будет указывать на полное удаление хлора.

2. Быстрого удаления хлора можно добиться, если через нагретую до 50° жидкость прямо в колбе, конечно, после соответствующего разбавления ее (опасность потерять AsCl_3), пропускать при помощи насоса, аспиратора или баллона с сифоном промытый воздух.

Удаление хлора в первом случае требует до 12—13 часов, во втором—до 2—3 часов.

Глава 2

ОБЩИЙ ХОД СУДЕБНОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

КАЧЕСТВЕННОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ КАТИОНОВ

После минерализации биоматериала основными методами «мокрого» разрушения, как правило, возможно получение осадка (сульфата свинца, сульфата бария, хлорида серебра) и фильтрата, которые подвергаются дальнейшему исследованию по обычному ходу качественного анализа или исследованию с применением дробных методов. И в том, и в другом случае необходимо учитывать особенности судебнохимического исследования—влияние посторонних веществ, находящихся в биоматериале, в качестве естественных составных частей, влияние комплекса среды и т. п. Особенности судебнохимического анализа катионов будут отмечены при дальнейшем изложении материала.

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАДКА I ПОСЛЕ МИНЕРАЛИЗАЦИИ БИОМАТЕРИАЛА

В зависимости от способа, которым производилась минерализация биоматериала, в осадке могут находиться сульфат свинца и сульфат бария в случаях разрушения серной и азотной кислотами, а в случае обработки соляной кислотой и бертолетовой солью—еще и хлорид серебра. При минерализации объектов, богатых Ca^{2+} , например костистой рыбы, кроме того, при обоих методах может образоваться сульфат кальция. Недораз-

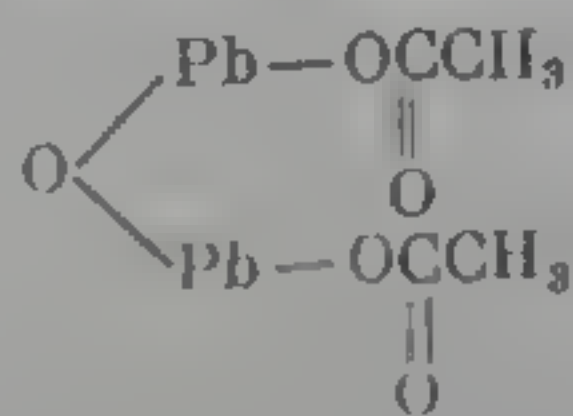
рушенные жир и клетчатка также выделяются при обработке хлором в момент выделения.

Для удобства изучения судебной химии исследование осадка I после минерализации серной и азотной кислотами, а также и после обработки хлором в момент выделения рассмотрим в отдельности.

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАДКА I ($BaSO_4$ и $PbSO_4$) ПОСЛЕ МИНЕРАЛИЗАЦИИ СЕРНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТАМИ¹

Исходя из того, что минерализация серной и азотной кислотами приводит почти к полному разрушению органического вещества, можно считать, что осадок I, полученный минерализацией биоматериала, будет состоять почти нацело из неорганических соединений. Из токсикологически важных катионов в осадке в виде сульфатов могут находиться Pb^{2+} и Ba^{2+} с небольшой примесью соосадившихся с ними других катионов Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и др.

Для разделения Pb^{2+} и Ba^{2+} минерализат разбавляют 3—4-кратным объемом воды, количественно переносят в стакан, кипятят 10 минут, держа стакан высоко над пламенем горелки (во избежание разбрызгивания жидкости) и закрыв предварительно часовым стеклом, оставляют до следующего дня. На другой день белый кристаллический осадок, иногда весьма незначительный, отфильтровывают через маленький фильтр. Фильтр промывают небольшим количеством холодной дистиллированной воды, собирая промывные воды в фильтрат от осадка. Фильтрат (фильтрат I) сохраняют для дальнейшего исследования. Осадок на фильтре промывают еще раз дистиллированной водой, подкисленной 1% серной кислотой, и затем повторно обрабатывают горячим раствором ацетата аммония до полного растворения осадка сульфата свинца. Жидкость, полученную после обработки сульфатов ацетатом аммония собирают в мерную колбу емкостью 50 мл, откуда 10 мл раствора исследуют затем на наличие Pb^{2+} качественными реакциями (см. стр. 293). Остальная часть жидкости может быть израсходована для количественного определения Pb^{2+} (стр. 296). Растворение $PbSO_4$ в ацетате аммония объясняют образованием основной соли состава



по уравнению реакции:



Сульфат бария остается при этом на фильтре и исследуется качественно на наличие Ba^{2+} и количественно по описанному ниже (см. стр. 290).

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАДКА I ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ХЛОРОМ ($PbSO_4$, $BaSO_4$, $AgCl$)

Необходимо указать, что Pb^{2+} и Ba^{2+} в случае обработки биоматериала хлором не могут количественно выпасть в осадок в виде $PbSO_4$ и $BaSO_4$. Они образуются здесь лишь частично за счет окисления серы

¹ Схему исследования см. на стр. 354.

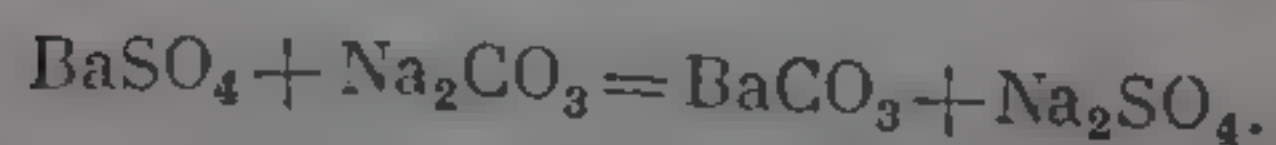
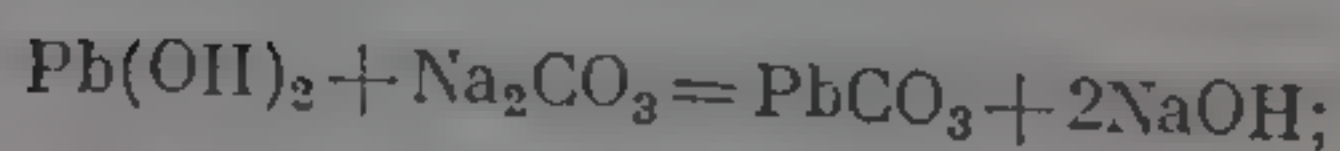
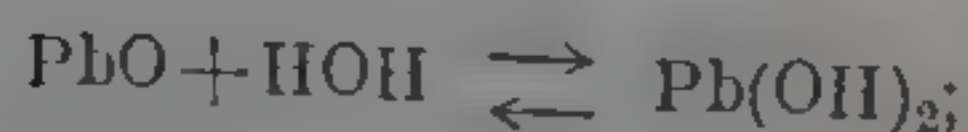
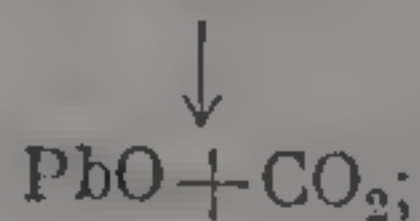
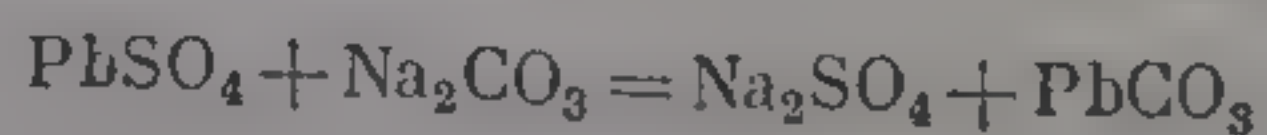
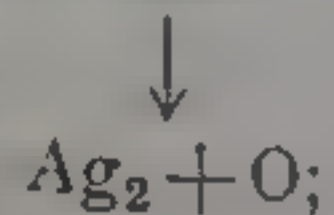
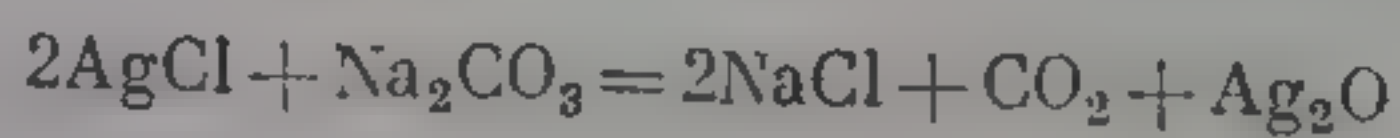
² Для приготовления раствора ацетата аммония насыщенный раствор ацетата аммония разбавляют равным объемом воды и к нему добавляют 30 мл 80% уксусной кислоты на каждый литр раствора.

белков до SO_4^{2-} и взаимодействия с последним. Поэтому жидкость после обработки хлором в момент выделения необходимо по освобождению от избытка хлора смешать с 5—10 мл 10% серной кислоты, не содержащей мышьяка, нагреть в течение 30 минут—1 часа до осаждения сульфатов на водяной бане при температуре 50° и только после этого отфильтровать Pb^{2+} и Ba^{2+} , которые нацело выпадают в осадок в виде PbSO_4 и BaSO_4 , если они имелись в объекте исследования. Фильтрат от осадка I сохраняют для дальнейшего анализа. Осадок I как содержащий недоразрушенный хлором в момент выделения жир, клетчатку, а может быть, и другие органические вещества подвергают дополнительному разрушению сплавлением с содой и натриевой селитрой. При большом количестве оставшегося жира осадок I, промытый и высушенный, в случае необходимости обрабатывают для удаления жира петролейным эфиром. Затем после освобождения от жира или при малых количествах жира прямо без обработки его осадок помещают в фарфоровый тигель, измельчают и стирают со смесью 2 ч. соды и 1 ч. натриевой селитры и осторожно, держа тигель высоко над небольшим пламенем, нагревают до полного сплавления содержимого, не допуская вспышек. Сплав должен быть белым или серым (при серебре) и не должен содержать угля.

По охлаждении сплав обрабатывают возможно малым количеством горячей воды, чтобы быстро получить насыщенный раствор соды и этим не допустить обратимости реакции (при наличии бария):



Раствор сливают в стаканчик или коническую колбу. В прозрачную жидкость или мутную смесь пропускают угольный ангидрид для превращения окиси свинца (при его наличии), несколько растворимой в воде¹, в карбонат свинца, который незначительно растворим в чистой воде, но не в воде, содержащей угольный ангидрид. При сплавлении с содой и натриевой селитрой хлорид серебра превращается в металлическое серебро, сульфат свинца (после пропускания угольного ангидрида) и сульфат бария в карбонаты, что можно выразить следующими уравнениями реакций:



Смесь после обработки угольным ангидридом фильтруют. Осадок хорошо промывают сначала насыщенным раствором соды, затем дистиллированной водой до тех пор, пока фильтрат не перестанет давать реакцию на ионы SO_4^{2-} от добавления раствора хлорида бария, подкисленного соляной кислотой, и на ионы хлора от раствора нитрата серебра при подкислении азотной кислотой. Промытый остаток растворяют в нескольких

¹ Окись свинца реагирует с водой по уравнению реакции: $\text{PbO} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Pb(OH)}_2$.

каплях или (в зависимости от его количества) в нескольких миллилитрах дистиллированной воды и исследуют, как описано ниже, на Ba^{2+} , Ag^{+} (см. соответствующие разделы учебника).

§ 1. БАРИЙ, ЕГО ОБНАРУЖЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Из современных методов минерализации лучшим для изолирования бария является минерализация биоматериала с помощью серной и азотной кислот. Границей обнаружения Ba^{2+} является 0,015 мг, или 15 γ , Ba^{2+} на 100 г биоматериала. При минерализации нитратом аммония и серной кислотой граница обнаружения составляет 0,3 мг, или 300 γ на 100 г

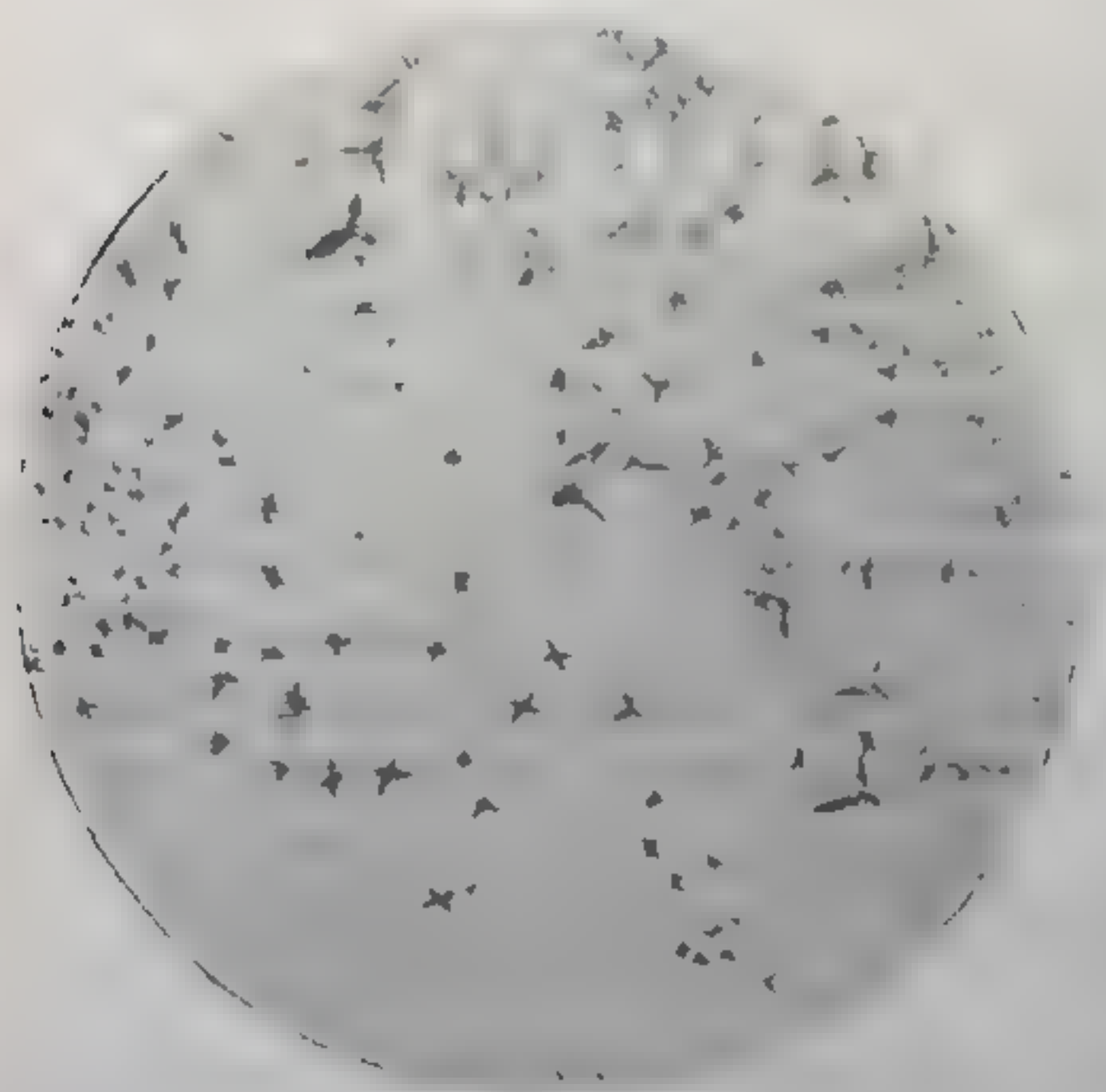


Рис. 45. Сульфат бария.

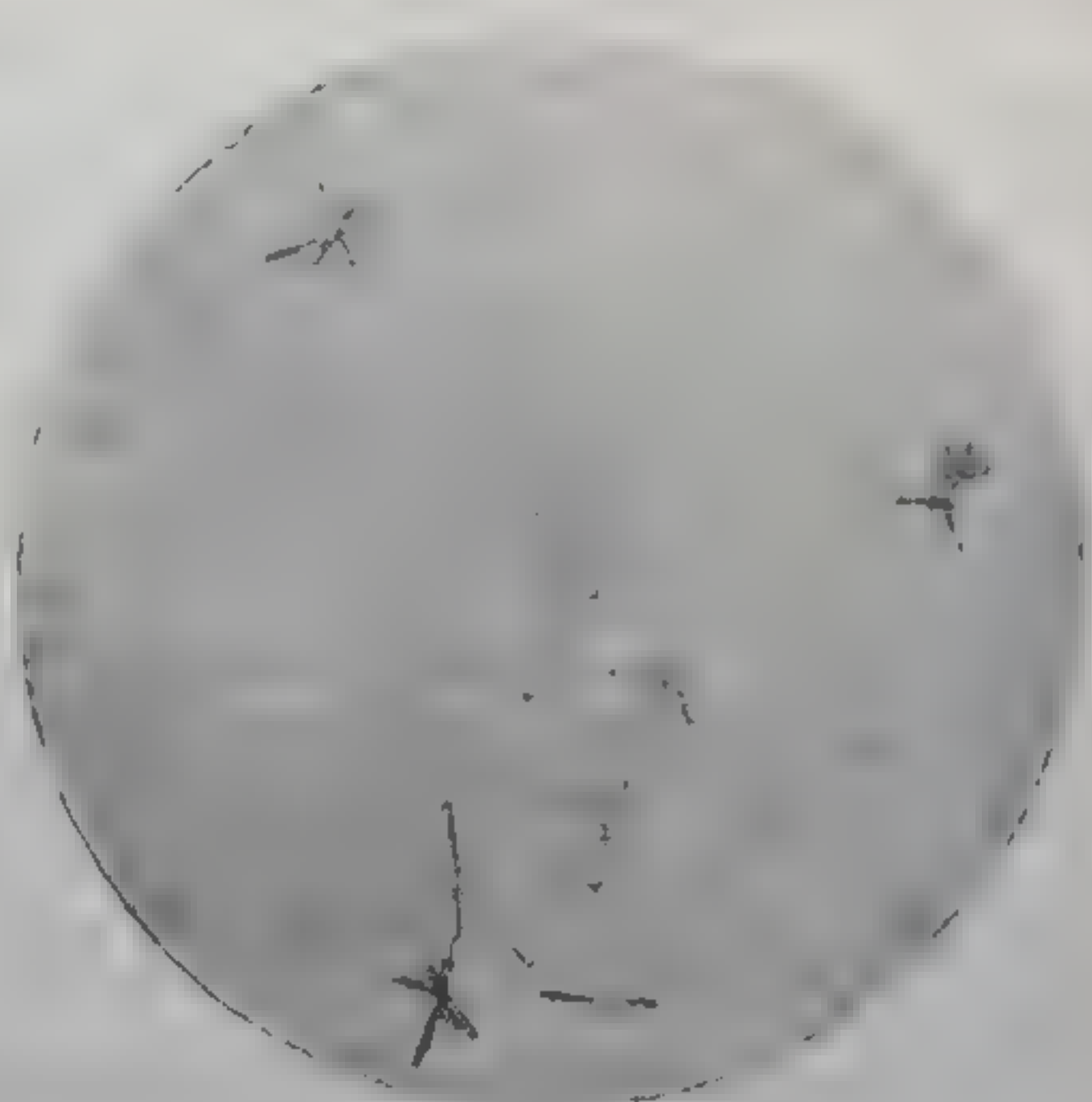


Рис. 46. Подат бария.

исследуемого объекта, т. е. второй метод в 20 раз менее чувствителен по отношению к Ba^{2+} (А. Н. Крылова)¹. Изолирование солей бария из воздуха промышленных предприятий производится в аллонжи, наполненные специально обработанной стеклянной ватой «шерсть» (в воздухе производственных предприятий барий встречается в виде аэрозолей).

Качественное обнаружение Ba^{2+} . 1. В осадке $BaSO_4$ после отделения $PbSO_4$ обработкой ацетатом аммония. а) Осадок $BaSO_4$ подвергают перекристаллизации из концентрированной серной кислоты, для чего небольшое количество исследуемого осадка помещают при помощи платиновой иглы на предметное стекло в 1—2 капли концентрированной серной кислоты и нагревают. При последующем охлаждении образуются характерные кристаллы сульфата бария в виде мелких крестов и прямоугольных пластинок (рис. 45). Реакцией удастся обнаружить 15 γ Ba^{2+} в случае разрушения серной и азотной кислотами и 300 γ при минерализации нитратом аммония и азотной кислотой Ba^{2+} (А. Н. Крылова).

б) Крупинку остатка сульфата бария нагревают на платиновой проволоке в верхней трети пламени спиртовки или горелки Бунзена, т. е. восстановительной части пламени. При этом сульфат бария восстанавливается до сульфида бария. Платиновую иглу с сульфидом бария погружают на несколько секунд в 1—2 капли 10% раствора соляной кислоты, помещенной на предметное стекло, и снова вносят в пламя горелки. Эту

¹ Аптечное дело, 1953, № 2, стр. 53—59.

операцию повторяют 2—3 раза. Пламя горелки окрашивается в зеленый цвет. К солянокислому раствору на предметном стекле добавляют 1—2 капли раствора йодноватокислого калия—образуется характерный кристаллический осадок (рис. 46). Реакция образования йодноватокислого бария является поверочной реакцией на сульфат бария. Чувствительность ее для биоматериала ниже, чем чувствительность предыдущей реакции, а именно 1 мг на 100 г биоматериала при разрушении серной и азотной кислотами и 2 мг—при разрушении нитратом аммония и серной кислотой.

2. В растворе после обработки сплава азотной кислотой и выпаривания азотной кислоты. а) Одну треть исследуемого водного раствора смешивают с разбавленной серной кислотой—образуется осадок или муть сульфата бария. При кристаллизации из концентрированной серной кислоты образуются характерные кристаллы сульфата бария. Осадок не растворяется от действия едкого натра и ацетата аммония и не чернеет под влиянием сероводородной воды (отличие от $PbSO_4$).

б) Бихромат калия с другой частью раствора дает желтый осадок, нерастворимый в едком натре.

в) Исследуемый раствор при взаимодействии с раствором сульфата стронция и сульфата кальция дает белые осадки (отличие от Ca^{2+} и Sr^{2+}).

Количественное определение Ba^{2+} . Наиболее прозренным по отношению к биоматериалу методом количественного определения бария является весовой метод определения в виде сульфата бария. Однако было установлено (А. Н. Крылова)¹, что весовое определение Ba^{2+} по сульфату бария непосредственно из биоматериала после разрушения серной и азотной кислотами дает завышенные (от 4 до 144%) результаты.

Завышенные результаты определений вызваны явлениями соосаждения (главным образом с Ca^{2+} , Fe^{3+} , содержащимися в органах человека в значительных количествах)², особенно в условиях формирования осадка сульфата бария при высокой температуре (минерализация биоматериала).

Для получения более точных результатов определения Ba^{2+} рекомендуется следующая методика. Новую порцию (100 г) тщательно измельченного биоматериала подвергают минерализации смесью серной и азотной кислот. Выпавший после разбавления водой осадок сульфата бария на следующий день отфильтровывают, промывают и переосаждают из аммиачного раствора трилона Б, для чего сульфат бария растворяют при нагревании в аммиачном 0,05 н. растворе трилона Б. Горячий раствор затем отфильтровывают и фильтр промывают горячей водой. Фильтрат вместе с промывными водами нейтрализуют серной кислотой по метилроту и к нему добавляют при нагревании 5 мл 20% раствора сульфата аммония. На другой день выпавший сульфат бария осаждают вместе с фильтром во взвешенном тигле, высушивают до постоянного веса и взвешивают. Удаётся определить от 93 до 103% Ba^{2+} .

В воздухе производственных предприятий Ba^{2+} определяют нефелометрически в виде сульфата бария.

Исследование сульфата бария на наличие растворимых солей. Так как ядовитость солей бария обусловлена исключительно или почти исключительно их растворимостью, немалое значение приобретает исследование сульфата бария на наличие в нем растворимых в воде солей. Это исследование, конечно, не исключает иссле-

¹ Аптечное дело, 1957, № 6, стр. 28—31.

² В 100 г печени человека, по определениям А. Н. Крыловой, содержится от 63 до 100 мг Ca^{2+} и от 95 до 163 мг Fe^{3+} .

дования от мышьяка, присутствие которого в сульфате бария возможно.

Необходимое для анализа количество сульфата бария, например 100 г, обрабатывают 100 мл горячей дистиллированной воды. Жидкость отфильтровывают под вакуумом при помощи воронки с пористым фильтром. Операцию повторяют три раза. Растворы сливают вместе, профильтровывают и выпаривают досуха. Остаток растворяют в нескольких миллилитрах воды (при следах остатка—в нескольких каплях) и производят реакции на Ba^{2+} . Промытый водой сульфат бария обрабатывают затем 5% соляной кислотой, поступая далее так же, как описано выше и исследуя на Ba^{2+} солянокислую вытяжку.

В водной и солянокислой вытяжках определяют количество бария, переводя его в сульфат бария и взвешивая.

Токсикологическое значение Ba^{2+} . Техническое применение имеет ряд соединений бария: BaO , BaO_2 , $Ba(OH)_2$, $BaCl_2$, $BaCO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $BaSO_4$. Они применяются с различными целями: для получения других препаратов бария, в керамическом деле и стекольном производстве ($BaCO_3$), в текстильной и резиновой промышленности, в сельском хозяйстве ($BaCl_2$) для борьбы с насекомыми—вредителями растений. Селенит бария $BaSeO_3$ и карбонат бария применяются в дератизации.

Некоторые препараты бария, например хлорид бария, гидрат окиси бария, имеют применение в аналитических лабораториях. Сульфат бария (*Barium sulfuricum*) является медицинским препаратом.

В истории отравлений барием различают два периода: первый—до введения сульфата бария в качестве контрастной массы при исследовании желудочно-кишечного канала, второй—после введения сульфата бария в рентгеноскопию. В первом периоде отравления соединениями бария были редкими. Причиной их было применение карбоната бария в смеси с мукой для отравления крыс или хлорида бария для аппретуры белья. С момента внедрения сульфата бария в практику рентгеноскопии отравления солями бария стали встречаться чаще. Причиной этих отравлений, как правило, является не сульфат бария, нерастворимый в воде и в жидкостях организма, а потому и неядовитый, а растворимые соли его, содержащиеся в сульфате бария в виде примесей или примененные ошибочно вместо него¹. Известны случаи отравления карбонатом бария, находящимся в сульфате бария в виде примесей². Такого рода отравления объясняются тем, что для рентгеноскопии применяются большие (до 100 г и более) количества сульфата бария, который по способу своего получения может содержать карбонат бария, переходящий в организме под влия-

¹ 1 л воды может растворить 2,5 мг сульфата бария. Однако А. О. Войнар (Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека, 1953) указывает, что радиографическим и спектрографическим исследованием органов крыс, которым через рот вводился радиоактивный барий (Ba^{140}), показана заметная всасываемость сульфата бария.

В судебнохимическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины зарегистрирован случай отравления лошади порошком, данным ветеринарным врачом под названием «гипосульфит». Порошок применялся для мытья лошади при чесотке и по анализу оказался состоящим в одной пробе из 47% хлорида бария и 1% гипосульфита натрия; в другой пробе—из 56% хлорида бария и 41% гипосульфита натрия, отчасти подвергшихся обменному разложению.

² В литературе (Вестник фармазии, 1924, № 1—2, стр. 22) описан случай отпуска складом BaS вместо $BaSO_4$. Заведующий заказами склада выписал: «Barium sulf.»; химический отдел склада вместо «Barium sulfuricum» отпустил в оригинальной упаковке «Barium sulfid.». Последний был применен для рентгеноскопии и привел к смертельному отравлению больного. См. также М. А. Казакевич. Клиническая медицина, 1948, т. XXVI, № 11, стр. 56—59.

нием соляной кислоты желудочного сока в растворимый хлорид бария. Токсической дозой карбоната бария считают 0,2—0,5 г его, смертельной—0,8—0,9 г (Н. В. Лазарев). Смерть при отравлении Ba^{2+} наступает при полном сознании от паралича сердца.

Патологоанатомическая картина не специфична: наблюдаются гиперемия и кровоизлияния в слизистую оболочку желудка, кишок, серозных покровах и в легких, жировое перерождение печени. Судебнохимическое исследование, например, рвотных масс оказывает серьезную помощь в диагностике отравлений. Выделение бария происходит главным образом через желудочно-кишечный тракт. Ba^{2+} в незначительных количествах содержится во всех органах и тканях живых существ в качестве естественной составной части (А. О. Войнар).

§ 2. СВИНЕЦ, ЕГО ОБНАРУЖЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Вещественными доказательствами на наличие неорганических соединений свинца могут быть внутренние органы трупов людей, рвотные массы, экскременты, моча, пищевые продукты, преимущественно консервы, искусственные минеральные и фруктовые воды, питьевая вода, посуда—луженая или глиняная, покрытая свинцовой лазурью, «симпатические чернила» для невидимого письма, растворы ацетата свинца, нитрата свинца и других растворимых солей свинца, а также дробь, воздух промышленных предприятий.

Одним из лучших методов изолирования Pb^{2+} из биоматериала (внутренние органы трупа, рвотные массы, пищевые продукты) является в настоящее время минерализация с помощью серной и азотной кислот. Pb^{2+} при этом сразу выпадает в осадок в виде сульфата свинца, что позволяет обнаруживать и определять его без излишних операций и связанных с ними потерь. Минерализация серной и азотной кислотами позволяет обнаружить до 15 γ Pb^{2+} в 100 г биоматериала (А. Н. Крылова), в то время как при минерализации нитратом аммония и серной кислотой наименьшие количества определяемого Pb^{2+} составляют 200 γ . При обработке биоматериала соляной кислотой и бертолетовой солью, едва удастся обнаружить даже 30 мг свинца, добавленного к 100 г биоматериала.

Изолирование соединений свинца из воздуха промышленных предприятий производится так же, как и соединений бария, на аллонжи со стеклянной ватой, потому что свинец в воздухе производственных предприятий встречается в виде аэрозолей—дыма и пыли.

При малых количествах объектов исследования (1—5 г), таких, как некоторые пищевые продукты, минеральные краски, каучук, остатки от выпаривания мочи возможно сплавление с содой и натриевой селитрой.

Для изолирования Pb^{2+} из масел, олиф, мазей и других жирных веществ применяют извлечение азотной кислотой при нагревании с последующим исследованием азотнокислого извлечения. Некоторые вещественные доказательства, как, например, симпатические чернила, дробь, исследуются без предварительного изолирования.

Особенности представляет предварительная обработка таких объектов исследования, как посуда, дробь, вода.

Для дальнейшего исследования на наличие Pb^{2+} в воде 1—2 л ее выпаривают в фарфоровой чашке емкостью 200—250 мл¹ до 50 мл при питье-

¹ Выгоднее при выпаривании в маленькой чашке многократно добавлять воду, чем выпаривать в большой (например, на 1 л) и затем смывать остаток с большой поверхности, что ведет к большим потерям.

вых водах и досуха—при сточных водах. В последнем случае органические вещества разрушают, в зависимости от их количества, или сплавлением с содой и натриевой селитрой, или минерализацией с серной и азотной Pb^{2+} . Так же поступают при подготовке мочи к исследованию

При исследовании посуды на извлекаемые соединения свинца испытываемую посуду наполняют 4% уксусной кислотой, добавляют 1% поваренной соли и кипятят в течение часа. Жидкость выпаривают в фарфоровой чашке, предварительно испытанной подобным же способом на отдачу свинца глазурью. Остаток растворяют в нескольких каплях воды, испытывают на ион свинца и при достаточном количестве его производят определение.

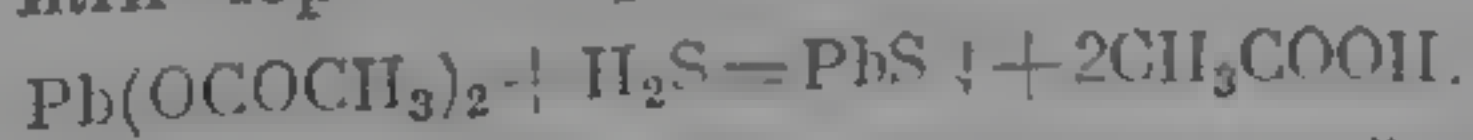
Для количественного определения свинца, извлекаемого из посуды, ее кипятят с 4% уксусной кислотой три раза. Уксусную кислоту сливают, посуду ополаскивают и всю жидкость выпаривают, растворяют в определенном объеме воды и в полученном растворе определяют свинец. Определяется только извлекаемый 4% уксусной кислотой свинец (условное определение).

Для определения свинца в припоях, полуде (последнюю очищают острым ножом, чтобы не захватить меди) или железе (при исследовании жести) 1—2 г металла обрабатывают в конической колбе на водяной бане концентрированной азотной кислотой, закрыв отверстие колбы часовым стеклом. По окончании реакции жидкость разбавляют горячей водой, по отстаивании отфильтровывают метаоловянистую кислоту и фильтр промывают горячей водой до нейтральной реакции. Для определения олова осадок прокалывают и двуокись олова SnO_2 взвешивают. Фильтрат вместе с промывной водой выпаривают, остаток растворяют в воде, из раствора удаляют азотную кислоту нагреванием с серной кислотой и производят качественное обнаружение и количественное определение Pb^{2+} .

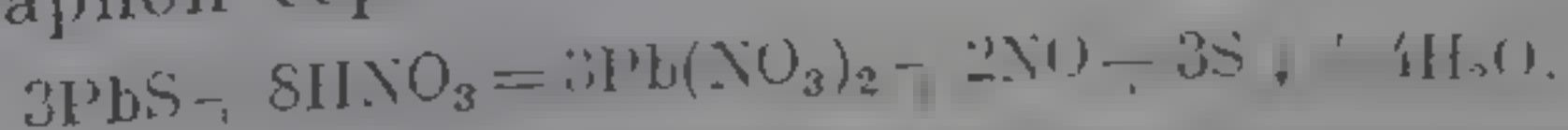
Таким же путем определяется Pb^{2+} в дроби, саморубленных пулях и т.п.

Качественное обнаружение Pb^{2+} . Для проведения качественных реакций на Pb^{2+} служат 10 мл раствора, полученного при обработке сульфатов раствором горячего ацетата аммония (стр. 289). Исследуемый раствор выпаривают на водяной бане в фарфоровой чашке досуха, остаток растворяют в возможно малом количестве дистиллированной воды и с водными растворами на часовых и предметных стеклах производят следующие реакции.

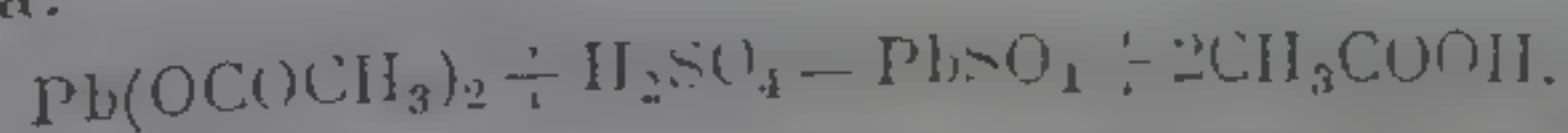
1. К части раствора на часовом стекле, под которое подложена белая бумага, прибавляют каплю воды, насыщенной сероводородом, появляется черный осадок или черное окрашивание:



Осадок не растворяется в разбавленных серной и соляной кислотах, но растворяется в разбавленной азотной кислоте с выделением окислов азота и элементарной серы:



2. К части раствора на часовом стекле, под которое подложена черная бумага, добавляют 2—5 капель разведенной серной кислоты—появляется белая муть или осадок, увеличивающиеся от добавления двойного объема этилового спирта:

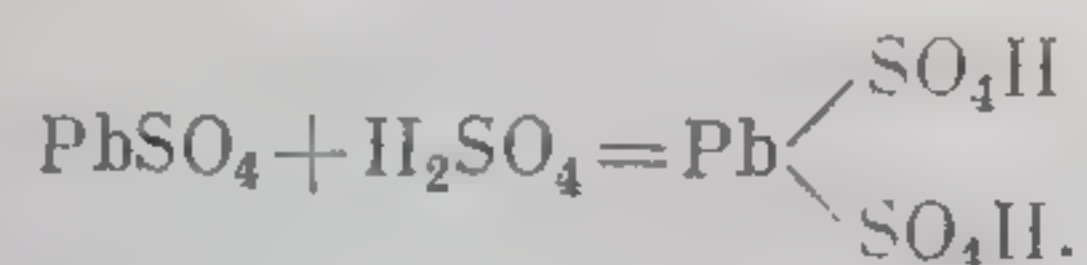


Сульфат свинца мало растворим в воде (1 : 22 800 при 15°); в разбавленной серной кислоте растворимость его еще меньше; в спирте он практически

ски нерастворим; значительно растворяется в азотной кислоте, еще лучше—в соляной кислоте, особенно при нагревании:

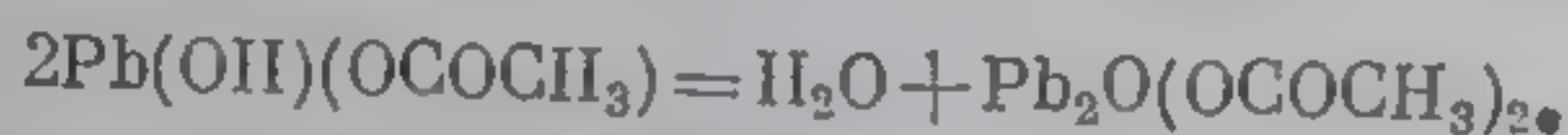
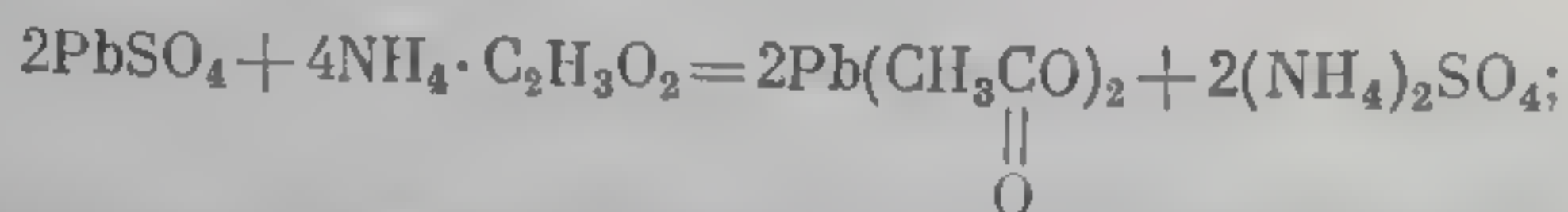


Это необходимо учитывать при качественном и количественном анализе на Pb^{2+} . В концентрированной серной кислоте осадок сульфата свинца растворяется, так как образуется соль:



При добавлении воды вновь выпадает осадок сульфата свинца.

Осадок сульфата свинца растворяется от добавления растворов едкого натра, едкого кали, ацетата и тартрата аммония (отличие от сульфата бария и сульфата стронция):

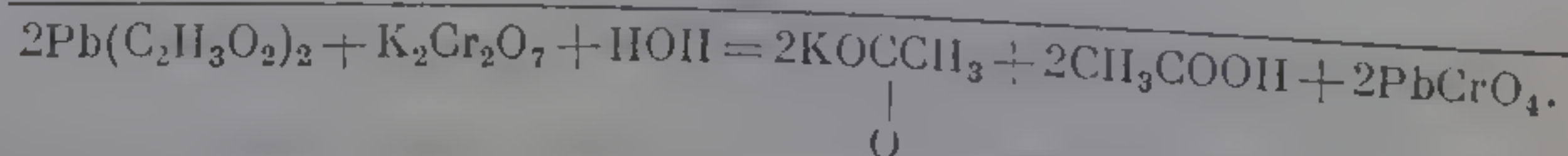
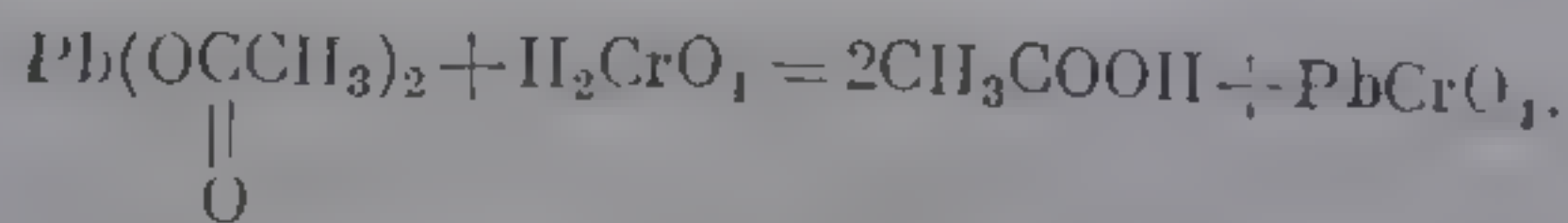
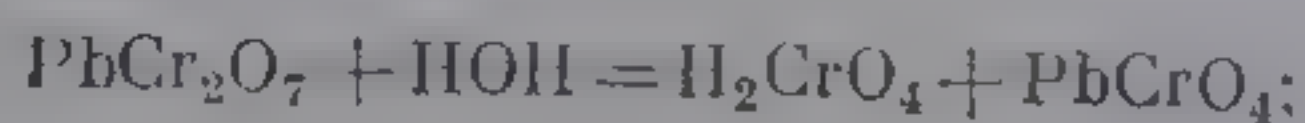
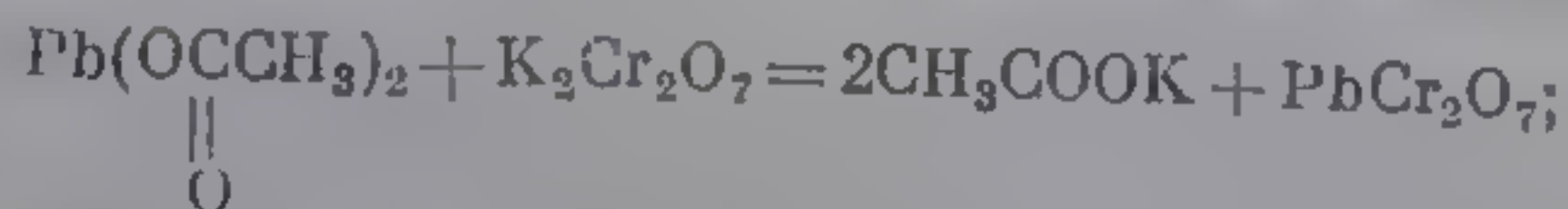


При растворении в тартрате аммония образуется $\text{Pb}_2\text{O}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$.

Под влиянием сероводорода белый осадок сульфата свинца чернеет, превращаясь в менее растворимый сульфид свинца, что также может быть использовано для отличия сульфата свинца от сульфата бария:

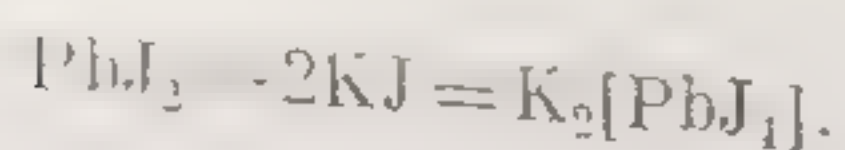
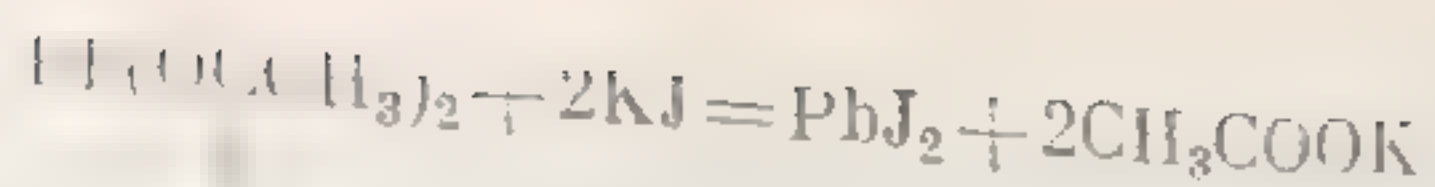


3. Часть раствора смешивают с несколькими каплями раствора едкого натра, подкисляют раствором уксусной кислотой и прибавляют к нему по каплям раствора хромата калия K_2CrO_4 или бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ —при наличии Pb^{2+} появляется желтый осадок:



Ba^{2+} в этих же условиях дает также осадок хромата бария. Оба осадка не растворяются в уксусной кислоте, но растворяются в минеральных кислотах, что необходимо иметь в виду при работе, например, с нитратом свинца—осадка хромата свинца может не получиться вообще или он получается только при добавлении ацетата натрия. В отличие от хромата бария осадок хромата свинца заметно растворяется в едких щелочах.

4. Часть испытуемого раствора смешивают с разбавленным раствором йодида калия—образуется желтый осадок из блестящих золотисто-желтых кристаллов (при перекристаллизации из горячей воды). Реакция сравнительно малочувствительная, так как образовавшийся PbI_2 растворяется в избытке реактива с образованием бесцветного комплекса.



5. Каплю испытуемого раствора смешивают на предметном стекле с несколькими небольшими кристаллами йодида калия. При этом сначала выпадает осадок из табличек йодида свинца, затем появляются длинные бесцветные иглы йодида калия—свинца $KPbJ_3$ и, наконец, раствор соли K_2PbJ_4 . В раствор вносят 1—2 кристалла хлорида цезия $CsCl$ —через некоторое время выпадает зеленовато-желтый осадок. При рассматривании под микроскопом можно наблюдать игольчатые кристаллы, часто собранные в пучки и сфероиды (рис. 47). Чувствительность реакции

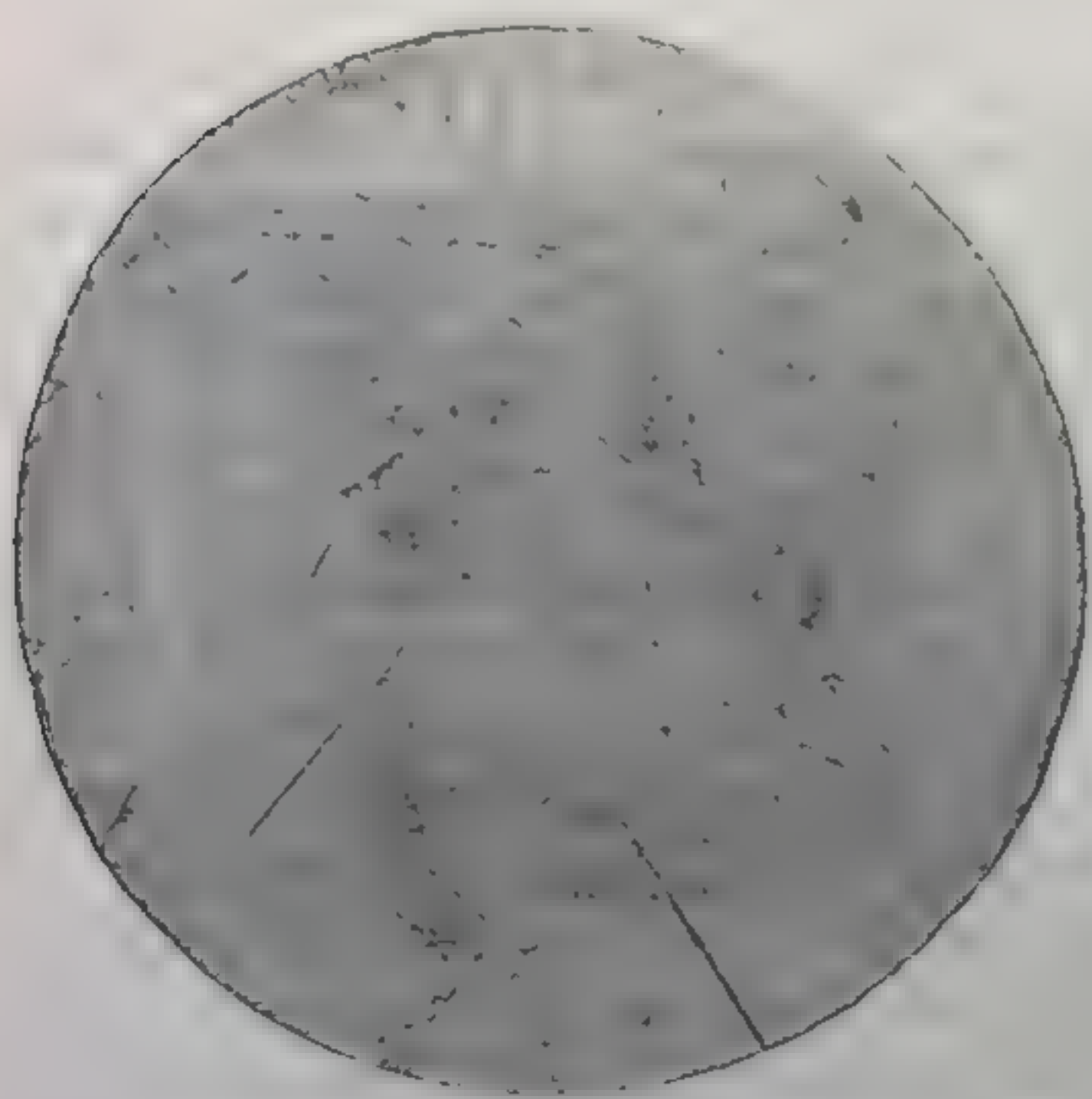


Рис. 47. Кристаллы хлорида цезия и свинца.

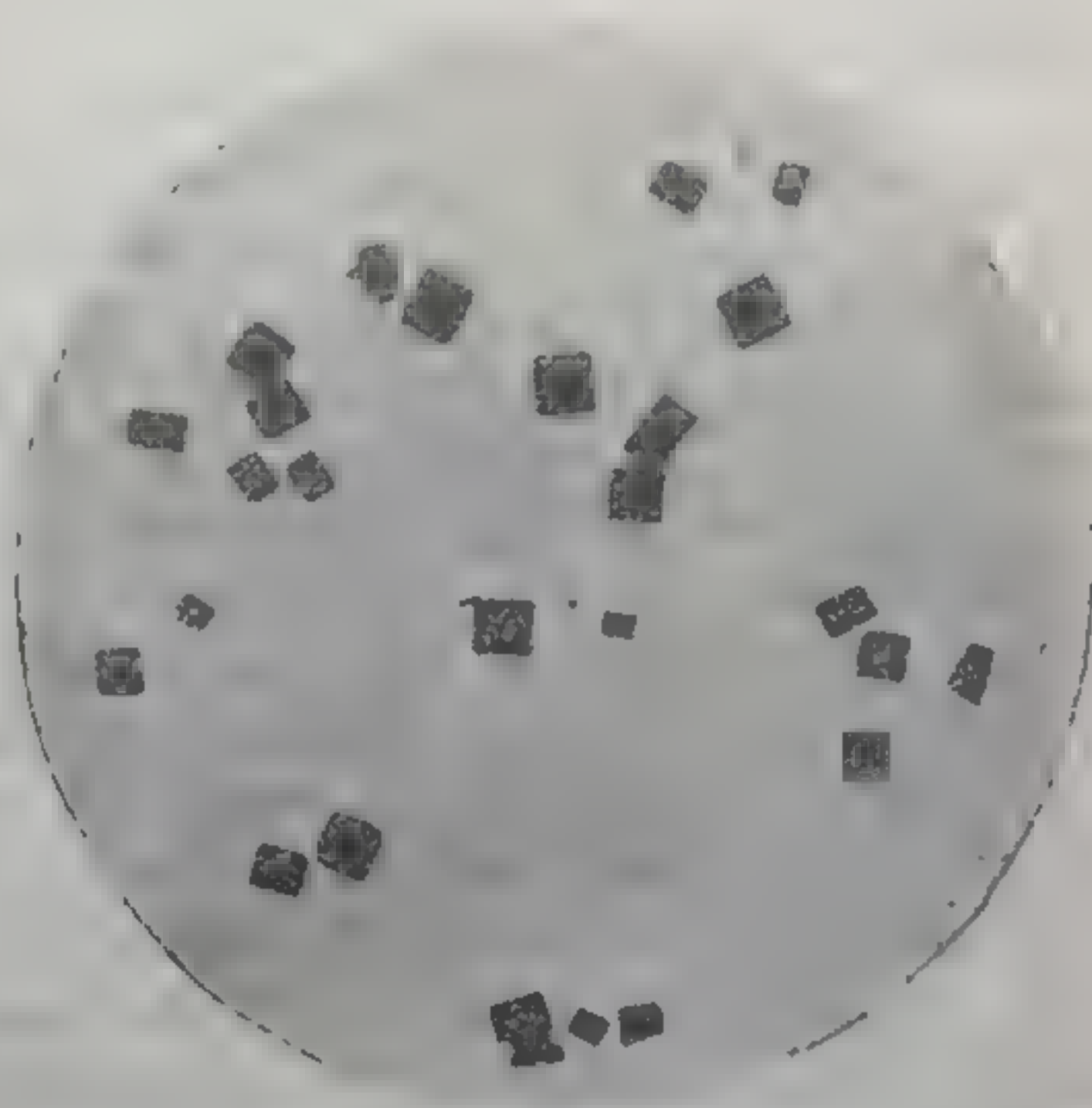


Рис. 48. Кристаллы $Na_2CuPb(NO_2)_6$.

до $0,01 \gamma Pb^{2+}$. Реакция оказалась весьма удобной в применении к биоматериалу. Ею удается обнаружить $0,1 \text{ мг } Pb^{2+}$ при минерализации биоматериала серной и азотной кислотами и $0,5 \text{ мг } Pb^{2+}$ в случае минерализации нитратом аммония с серной кислотой (А. Н. Крылова).

6. Не менее удобной микрокристаллической реакцией обнаружения Pb^{2+} является реакция образования гексанитрита калия, меди и свинца, $K_2CuPb(NO_2)_6$. Для этого 1—2 капли исследуемого раствора смешивают на предметном стекле с 1—2 каплями насыщенного раствора ацетата меди и осторожно выпаривают досуха. Остаток растворяют в 2—3 каплях 30% уксусной кислоты и к раствору добавляют несколько кристаллов нитрита калия. При наличии Pb^{2+} через 5—10 минут по всему полю зрения появляются кристаллы $K_2CuPb(NO_2)_6$ в виде черных или коричневых (при малых количествах Pb^{2+}) кубов (рис. 48). Открываемый минимум $0,03 \gamma Pb^{2+}$ при предельном разбавлении 1 : 33 000. Открываемый минимум после минерализации биоматериала серной и азотной кислотами $0,15 \text{ мг } Pb^{2+}$ и при разрушении нитратом аммония с серной кислотой— $0,2 \text{ мг } Pb^{2+}$ (А. Н. Крылова).

Удобство двух последних реакций заключается в их специфичности, наглядности, доказательности—препарат микрокристаллов или микрофотографии их могут быть представлены при акте судебнохимического исследования.

Количественное определение Pb^{2+} . 1. При больших количествах Pb^{2+} , о чем можно судить по результатам качественного обнаружения его, может быть произведено весовое определение Pb^{2+} в виде нарушения его, может быть произведено весовое определение Pb^{2+} в виде сульфата свинца. Для этого отмеренное количество исследуемого раствора осаждают разбавленной серной кислотой. Если для количественного определения был взят нитрат свинца, то азотную кислоту удаляют выпариванием с серной кислотой; жидкость по охлаждении разбавляют водой (сульфат свинца растворяется в концентрированной серной кислоте), смешивают с двойным объемом этилового спирта и оставляют на несколько часов при комнатной температуре, так как выпадение сульфата свинца из разбавленных растворов происходит довольно медленно. Осадок, полученный после фильтрования через тигель с пористым дном, промывают сначала водой, содержащей серную кислоту, затем этиловым спиртом, высушивают при 100° , затем в воздушной бане до постоянного веса и взвешивают.

2. При меньших количествах Pb^{2+} точно отмеренное количество ацетата свинца (стр. 289) переносят в химический стакан, нагревают до кипения и к кипящему раствору осторожно по каплям добавляют избыток 0,01 н. раствора бихромата калия. Жидкость кипятят 10 минут и оставляют в покое при комнатной температуре до следующего дня. На другой день осадок отфильтровывают через плотный фильтр в колбу Эрленмейера с притертой пробкой. Осадок на фильтре промывают 2,5% уксусной кислотой до полного удаления CrO_4^{2-} , что узнается по обесцвечиванию фильтрата. Промывные воды присоединяют к основному раствору. К фильтрату добавляют 2 г йодида калия и 10 мл 25% серной кислоты. Колбу закрывают пробкой и оставляют в темном месте. Через 20 минут выделившийся йод оттитровывают 0,01 н. раствором тиосульфата натрия при индикаторе 1% растворе крахмала. Количество найденного Pb^{2+} вычисляют по разности между количеством бихромата калия, взятого для осаждения Pb^{2+} и количеством, оставшимся после его осаждения. Формула расчета:

$$x = \frac{(a \cdot K_1 - b K_2) \cdot 0,00069 \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot n}$$

где x —количество миллиграммов Pb^{2+} в 100 г биоматериала; a —количество миллилитров бихромата калия, взятое для осаждения Pb^{2+} ; b —количество миллилитров тиосульфата натрия, пошедшее на титрование; K_1 и K_2 —коэффициенты поправок для растворов бихромата калия и тиосульфата натрия; 0,00069 мг свинца соответствует 1 мл точно 0,01 н. раствора бихромата калия; V —первоначальный объем раствора, полученный в результате обработки сульфата свинца раствором ацетата аммония, в миллилитрах; V_1 —объем раствора Pb^{2+} , взятый для количественного определения, в миллилитрах; n —навеска исследуемого материала в миллиграммах.

3. При еще меньших количествах Pb^{2+} и серийных определениях его возможно нефелометрическое определение Pb^{2+} в виде хромата свинца, путем сравнения полученной взвеси хромата свинца с рядом пробирок, в которых находятся заведомо известные количества Pb^{2+} . Метод дает возможность определять 5γ Pb^{2+} , конечно, при условии отсутствия Ba^{2+} , и применяется в промышленно-санитарной химии.

Токсикологическое значение Pb^{2+} . Токсикологическое значение свинца определяется, с одной стороны, ядовитостью как металлического свинца, так его солей и некоторых производных, с другой стороны—широким и многосторонним применением их в современной промышленности и в быту.

Особенно опасными в смысле отравлений свинцом являются добыча свинцовых руд и выплавка свинца из них, аккумуляторное производство, производство свинцовых красок—свинцовых белил $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ и сурика Pb_3O_4 , применение которых в СССР ограничивается только окраской судов и мостов, малярные работы, художественная обработка различных изделий свинцовыми красками, лужение, пайка, применение свинцовой глазури PbSiO_3 и т. д. Отсюда возникает возможность промышленных отравлений при недостаточной охране труда. Предельно допустимая доза Pb и его соединений в воздухе промышленных предприятий в нашей стране сведена до 0,01 μ в 1 л воздуха.

Источниками бытовых отравлений являлись в ряде случаев недоброкачественная луженая, эмалированная, фарфорово-фаянсовая и глиняная, покрытая глазурью посуда, отдающая Pb^{2+} продуктам кислого или щелочного характера при варке и хранении пищи в ней.

Описаны случаи отравления свинцом через питьевую воду (свинцовые трубы), нюхательный табак, завернутый в свинцовую бумагу, отравления после огнестрельного ранения и т. п. Известны также случаи отравлений свинцовыми солями и органическим производным свинца—тетраэтилсвинцом.

Свинец является протоплазматическим ядом, вызывающим изменения главным образом в нервной ткани, крови и сосудах. Ядовитость соединений свинца в значительной степени связана с растворимостью их в жидкостях организма и желудочном соке. Хроническое отравление свинцом дает характерную клиническую картину. Смертельная доза различных соединений свинца, по-видимому, не одинакова. Дети особенно чувствительны к нему. Свинец не относится к числу биоэлементов, но обычно присутствует в воде и пище, откуда поступает в организм. Человек, не занятый работой со свинцом, поглощает в сутки, как указывает Н. В. Лазарев, 0,05—2 мг Pb , в среднем 0,3 мг. Соединения свинца способны кумулироваться. Около 10% его всасывается организмом, остальное количество выделяется каловыми массами. Откладывается свинец в печени и особенно в трубчатых, несколько меньше—в плоских костях. В остальных органах откладывается в незначительных количествах. Отсюда возможность его обнаружения во внутренних органах трупов людей, умерших от других причин, и необходимость количественного определения при положительных результатах качественного анализа.

Патологоанатомическая картина в острых случаях общая для соединений тяжелых металлов.

§ 3. ТЕТРАЭТИЛСВИНЕЦ, МЕТОДЫ ЕГО ИЗОЛИРОВАНИЯ, ОБНАРУЖЕНИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ. ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ТЕТРАЭТИЛСВИНЦА

Особое место среди соединений свинца занимает тетраэтилсвинец, сокращенно называемый ТЭС. Тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ —элементоорганическое соединение, получившее большое народнохозяйственное значение в качестве хорошего антидетонатора. Добавление тетраэтилсвинца к горючему предотвращает хлопки в двигателях внутреннего сгорания, чем резко снижается износ моторов. По силе действия ТЭС занимает первое место среди других известных антидетонаторов и превосходит их в десятки и сотни раз.

ТЭС впервые синтезирован в 1852 г., его антидетонационные свойства открыты в 1921 г. В СССР ТЭС как антидетонатор применяется с 1930 г.

Тетраэтилсвинец представляет собой прозрачную бесцветную жидкость с неприятным, раздражающим запахом. В ничтожно малых концентрациях имеет приятный фруктовый запах. Он почти нерастворим в воде, но легко растворяется в целом ряде органических растворителей: керосине, бензине, хлороформе, ароматических углеводородах, ацетоне, эфире, спирте; очень легко растворяется в жирах, маслах и липоидах. Температура кипения тетраэтилсвинца 200° . Упругость паров его значительно ниже таковой для воды, но он все же перегоняется с водяным паром и особенно хорошо в присутствии некоторых летучих углеводородов.

Зажженный на воздухе ТЭС горит длинным пламенем и дает желто-белый дым, состоящий из мельчайших частичек окиси свинца и вызывающий отравление. В растворах бензина и бензола происходит разложение тетраэтилсвинца с образованием желтых кристаллов окиси свинца и белых кристаллов — производных триэтилсвинца $Pb(C_2H_5)_3$.

ТЭС разлагается также под действием солнечных, ультрафиолетовых и рентгеновых лучей. По отношению к температурным воздействиям он мало устойчив. При температуре 135° ТЭС начинает уже заметно разлагаться, при дальнейшем повышении температуры разложение происходит весьма бурно, а при 400° — со взрывом, сопровождающимся образованием черного дыма, содержащего мельчайшие частицы свинца и окиси свинца.

Из химических свойств тетраэтилсвинца особенно нужно отметить его отношение к неорганическим кислотам и галогенам.

Под действием кислот на холоду или при нагревании, а галогенов уже на холоду, тетраэтилсвинец разлагается с образованием триэтил- и диэтил-производных свинца и затем неорганических солей свинца¹.

В виде так называемой этиловой или свинцовой жидкости (содержащей более 50% тетраэтилсвинца), ТЭС прибавляется к бензину или керосину, давая «этилированный» бензин или керосин. Для отличия от неэтилированного бензина или керосина этилированные часто окрашиваются в оранжевый, красный или синий цвет путем добавления к ним различных красителей.

Тетраэтилсвинец, этиловая жидкость и бензин, содержащий ТЭС, ядовиты и неоднократно приводили к отравлениям, а вещественные доказательства, их содержащие, являлись объектами судебнохимического исследования. В качестве вещественных доказательств в судебно-медицинские лаборатории направлялись этиловая жидкость, этилированный бензин, одежда, смоченная тетраэтилсвинцом, пищевые продукты, содержащие ТЭС, внутренние органы трупов людей и животных и др.

Изолирование тетраэтилсвинца из биоматериала. Часть внутренних органов трупа (100 г), предварительно измельченных, помещают в колбу и немедленно подвергают перегонке с водяным паром. Дистиллят собирают в приемник, содержащий 30 мл насыщенного спиртового раствора йода; приемник соединяют с уловителем, содержащим также насыщенный спиртовой раствор йода. Отгоняют 50—100 мл дистиллята.

1. После отгонки содержимое уловителя и дистиллят соединяют вместе, покрывают часовым стеклом и оставляют на 30 минут при комнатной температуре, после чего упаривают досуха в фарфоровой чашке на водяной бане. Полученный остаток обрабатывают азотной кислотой (1 : 2) и вновь упаривают на водяной бане, затем кристаллический остаток растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и подвергают качественному и количественному исследованию на ион свинца (для судебнохимических целей метод разработан А. Н. Крыловой)².

Исследование на тетраэтилсвинец следует производить немедленно по получении объекта. Положительный результат получается при наличии 0,3 мг тетраэтилсвинца в 100 г исследуемого объекта.

¹ Другие свойства тетраэтилсвинца см. В. В. Коршак и Г. С. Колесников. Тетраэтилсвинец. Л., 1946.

² Труды Государственного научно-исследовательского института судебной медицины. 1949, стр. 215—222.

2. В случае отрицательного результата при исследовании на тетраэтилсвинец материал после перегонки с водяным паром необходимо исследовать для исследования на нелетучие соединения свинца—продукты разложения тетраэтилсвинца. Для этого содержимое колбы после отгонки тетраэтилсвинца помещают в большую фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане. Остаток подвергают минерализации серной и азотной кислотами. Жидкость, полученную после разрушения и тщательного удаления окислов азота, разбавляют дистиллированной водой в 3 раза и добавляют $\frac{1}{3}$ объема спирта. Смесь оставляют на сутки при комнатной температуре. После этого жидкость при наличии даже очень небольшого белого кристаллического остатка отфильтровывают. Осадок на фильтре промывают 20% серной кислотой и 95° спиртом, а затем растворяют в возможно малом количестве кипящего раствора ацетата аммония и исследуют на Pb^{2+} . Положительный результат получается еще при наличии 0,3 мг неорганического свинца в 100 г материала.

Изолирование тетраэтилсвинца из объектов растительного происхождения. Имели место случаи направления в качестве вещественных доказательств пищевых продуктов, в которые случайно или ошибочно был введен тетраэтилсвинец. Если продукты являются продуктами животного происхождения (мясо, котлеты, сельдь и т. п.), тетраэтилсвинец изолируют по описанному выше, если продукты представляют собой муку, крупу, хлеб и другие вещества растительного происхождения, для изолирования тетраэтилсвинца предпочтительнее извлечение органическим растворителем. В последнем случае 50—100 г объекта заливают хлороформом и оставляют при комнатной температуре на два часа в колбе с притертой пробкой. Через два часа хлороформную вытяжку отфильтровывают в стакан, на дне которого помещено около 1 г сухого кристаллического йода. Время от времени стакан с хлороформным извлечением встряхивают вращательным движением, чтобы дать возможность йоду быстрее растворяться в фильтрате. Объект на фильтре промывают затем 1—2 раза хлороформом, причем промывную жидкость собирают в тот же стакан. Через 15—30 минут содержимое стакана переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток разрушают серной и азотной кислотами и окислы азота удаляют. Осадок исследуют на Pb^{2+} качественно и количественно.

В случае необходимости исследовать на наличие ТЭС одежды или каких-либо тканей они также подвергаются извлечению органическим растворителем с дальнейшим переводом ТЭС в неорганические соединения свинца и обнаружением, а также и количественным определением его уже описанными методами.

Изолирование тетраэтилсвинца из бензинов. Предложено несколько способов изолирования тетраэтилсвинца из бензинов. Все они сводятся к разрушению молекулы тетраэтилсвинца и затем уже к нахождению и определению Pb^{2+} . В качестве примера приведем один из способов. 20 мл исследуемого бензина смешивают с 20 мл 4% спиртового раствора йода. Через некоторое время смесь выливают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Полученный остаток исследуют на Pb^{2+} .

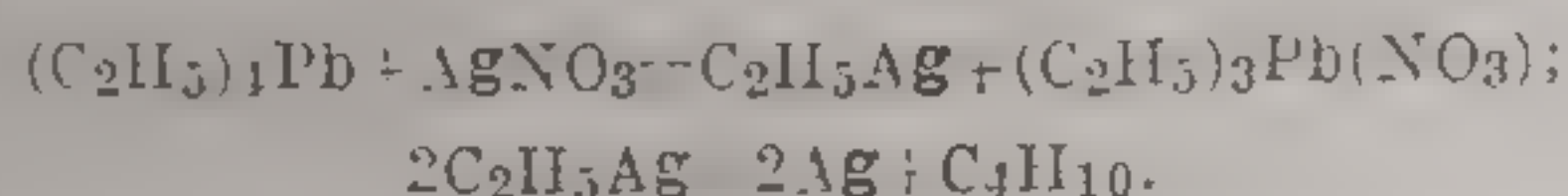
Изолирование тетраэтилсвинца из воздуха предприятий. В основу изолирования тетраэтилсвинца из воздуха положен тот же принцип. Исследуемый воздух протягивают через поглотительный раствор, представляющий собой 0,5% спиртовой раствор йода, где происходит разрушение тетраэтилсвинца до Pb^{2+} , который затем и обнаруживается¹.

¹ М. С. Быховская. Гигиена и санитария, 1948, № 10, стр. 25—28.



Минимально обнаруживаемое количество свинца по этому методу 0,01 мг, что соответствует 0,0156 мг тетраэтилсвинца.

Вторым способом изолирования тетраэтилсвинца из воздуха (М. С. Быховская, является поглощение его спиртом с последующим колориметрическим определением коллоидного серебра, образующегося в результате взаимодействия тетраэтилсвинца с $AgNO_3$ по уравнению:



Минимально обнаруживаемое количество тетраэтилсвинца по этому методу составляет 0,01 мг в 5 мл. Метод специфичен в присутствии паров бензина, керосина, хлористого и бромистого этила, этилацетата, а также окиси углерода. Сероводород мешает этой реакции, а поэтому при определении тетраэтилсвинца в присутствии сероводорода автор метода рекомендует впереди поглотителей с этиловым спиртом поставить трубку, наполненную ватой, предварительно пропитанной насыщенным щелочным раствором ацетата свинца и высушенной при температуре 80—90°.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е Pb^{2+} . После разрушения молекулы тетраэтилсвинца качественное обнаружение Pb^{2+} не представляет никаких особенностей по сравнению с описанным выше. Для обнаружения Pb^{2+} пригодны реакции: 1) образования сульфата свинца растворимого в растворах ацетата аммония и едкого натра; 2) образования хромата свинца (реакцию ведут в присутствии ацетата натрия); 3) образования сульфида свинца и особенно микрокристаллические реакции: образования хлорида цезия и свинца $CsPb \cdot Cl$ и гексанитрида меди, калия и свинца $K_2CuPb(NO_2)_6$. Необходимо только отметить, что при малых количествах свинца кристаллы $K_2CuPb(NO_2)_6$ в форме черных кубов видны только при большом увеличении спустя 20—30 минут, при малом же увеличении наблюдаются лишь отдельные группы кристаллов в виде черных точек.

К о л и ч е с т в е н н о е о п р е д е л е н и е т е т р а э т и л с в и н ц а. Тетраэтилсвинец изолируют перегонкой с водяным паром или извлечением органическим растворителем. Обработка дистиллята или фильтрата, содержащего Pb^{2+} , представляет некоторые особенности. Определенную навеску внутренних органов трупа перегоняют с водяным паром. Дистиллят собирают в приемник со спиртовым раствором йода. При небольшом содержании тетраэтилсвинца (меньше 50 мг на навеску) собирают 100 мл дистиллята. При больших количествах (капли тетраэтилсвинца в дистилляте) отгонку продолжают до полноты изолирования тетраэтилсвинца [описанная выше микрокристаллическая реакция образования $K_2CuPb(NO_2)_6$]. Дистиллят количественно переносят в фарфоровую чашку. Приемник ополаскивают несколькими миллилитрами спирта, а затем дистиллированной водой и промывные жидкости вливают в ту же фарфоровую чашку. Дистиллят с промывными водами упаривают на водяной бане досуха. Так же упаривают продукт извлечения органическим растворителем. Сухой остаток обрабатывают 2—3 мл азотной кислоты (1:2) и жидкость вновь упаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток растворяют в нескольких миллилитрах дистиллированной воды и раствор переносят в стакан емкостью 100—150 мл. Чашку после этого ополаскивают 2—3 мл горячего раствора ацетата аммония и жидкость присоединяют к содержимому стакана. Раствор в стакане доводят до объема 50 мл и нагревают до кипения. К кипящему раствору добавляют 10—30 мл (до полноты осаждения) 0,01 н. раствора бихромата калия, а затем 5—10 мл избытка его. Раствор нагревают в течение 10 минут и после этого оставляют до следующего дня при комнатной температуре. На другой

день раствор фильтруют через небольшой фильтр, который промывают теплой дистиллированной водой. Промывные воды присоединяют к фильтрату. Избыток бихромата в фильтрате определяют йодометрически.

При определении нелетучих соединений свинца во внутренних органах трупа после разрушения органических веществ отфильтрованный осадок сульфата свинца растворяют в горячем растворе ацетата аммония. Фильтр промывают дистиллированной водой и промывные воды присоединяют к фильтрату, который помещают в химический стакан емкостью 100—150 мл. Далее определение иона свинца производят, как описано выше по избытку бихромата калия.

Этим способом удастся определить до 1 мг тетраэтилсвинца в пробе (А. Н. Крылова).

В случаях исследования воздуха на наличие тетраэтилсвинца количественное определение свинца—продукта разрушения тетраэтилсвинца—производят нефелометрически по хромату свинца.

Токсикологическое значение тетраэтилсвинца. В качестве антидетонатора в двигателях внутреннего сгорания тетраэтилсвинец имеет широкое применение. Входит в состав этиловой жидкости в количестве 50—55% вместе с органическими галогенопроизводными. Для опознавательных целей к этиловой жидкости добавляют, кроме того, краситель—судан. К горючему добавляют 1,5 мл этиловой жидкости на 1 кг бензина для наземных машин и 4 мл на 1 кг для воздушного транспорта.

Тетраэтилсвинец является нервным ядом для всех отделов нервной системы. Обладает кумулятивным действием. Скрытый период действия от нескольких часов до нескольких суток. Действие тетраэтилсвинца на центральную нервную систему сказывается в головных болях, головокружении, тревожном и беспокойном сне, сопровождающемся устрашающими сновидениями, бессоннице и других симптомах. В тяжелых случаях отравления тетраэтилсвинцом наблюдались нарушения психических функций с галлюцинациями, бредом, частичной или полной потерей сознания и т. п. Алкоголь усиливает действие ТЭС. Особенно чувствительны к тетраэтилсвинцу дети. Скрытый период действия тетраэтилсвинца для детей короче.

Отравления тетраэтилсвинцом могут наступать при вдыхании, приемах его (ошибочно) внутрь, через неповрежденную кожу. Смертельная доза тетраэтилсвинца для человека не установлена. Также не установлена и предельно допустимая концентрация его в воздухе, которая безусловно очень мала. Отравления тетраэтилсвинцом в настоящее время в СССР нечасты. Этому способствовала широкая разъяснительная работа и целый ряд других мероприятий.

При вскрытии трупов людей, умерших от острого отравления этиловой жидкостью, характерных особенностей не отмечается. Иногда ощущается неопределенный своеобразный ароматический запах. Диагностика отравления основывается на результатах судебнохимического исследования, данных анализа, клинической картины отравления, гистологическом и других видах исследований.

В организме тетраэтилсвинец циркулирует некоторое время в неизменном виде. В форме органического соединения тетраэтилсвинец обнаруживается в центральной нервной системе, а в виде неорганических соединений—главным образом в печени и почках. В трупе тетраэтилсвинец частично разлагается, образуя нелетучие соединения, однако часть его сохраняется в виде целой молекулы в течение довольно продолжительного времени (А. Н. Крылова).

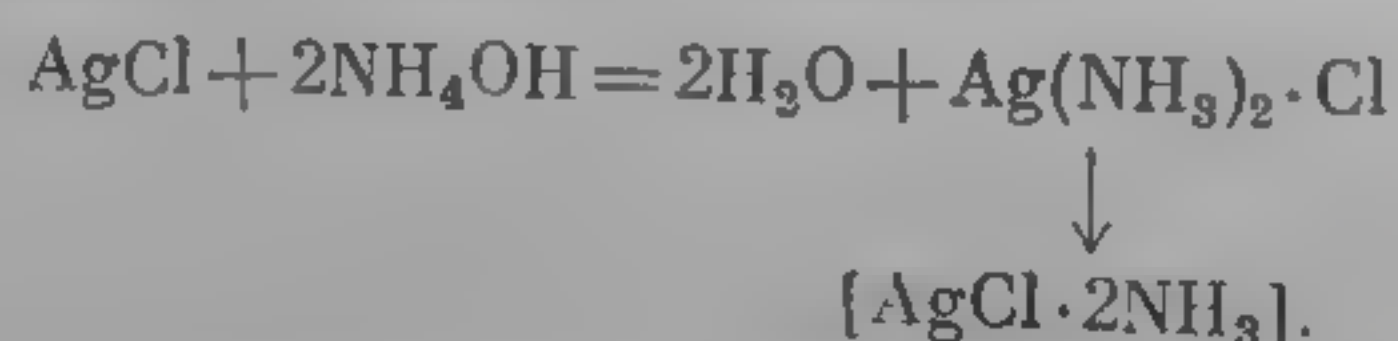
Довольно быстрое разложение тетраэтилсвинца в труне ориентирует судебных химиков на то, чтобы не задерживать производства анализа на наличие тетраэтилсвинца и начинать его по возможности в день получения вещественных доказательств.

§ 4. СЕРЕБРО, ЕГО ОБНАРУЖЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

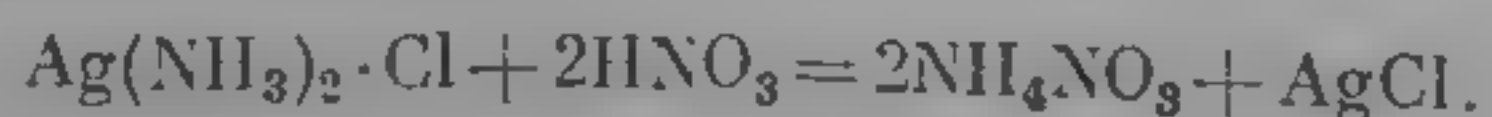
В зависимости от характера вещественных доказательств соединения серебра могут быть изолированы из биоматериала различными способами: а) минерализацией биоматериала смесью серной и азотной кислот, при которой граница обнаружения—0,05 мг на 100 г объекта при дробном обнаружении Ag^+ ; б) минерализацией с помощью серной кислоты и нитрата аммония, при которой граница обнаружения составляет 0,1 мг при дробном обнаружении так же, как и после обработки соляной кислотой и хлоратом калия (А. Н. Крылова).

При специальных заданиях установить наличие соединений серебра в таких объектах, как моча, волосы, краски для волос, куски тканей, пятна на белье и одежде¹ очень удобным методом разрушения является сплавление с содой и натриевой селитрой, при котором Ag^+ выделяется в сплав в виде металла и может быть обнаружено без излишних операций. Конечно, такие объекты, как моча, необходимо предварительно выпарить досуха на водяной бане.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е Ag^+ . 1. Одну или несколько капель исследуемого раствора смешивают на часовом стекле с каплей разведенной соляной кислоты. При наличии серебра образуется белый творожистый осадок хлорида серебра, почти нерастворимый в воде (растворимость 0,1 г в 100 мл воды), нерастворимый в азотной кислоте, но легко растворяющийся в избытке аммиака:



При действии азотной кислоты на комплекс $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ снова образуется осадок хлорида серебра:

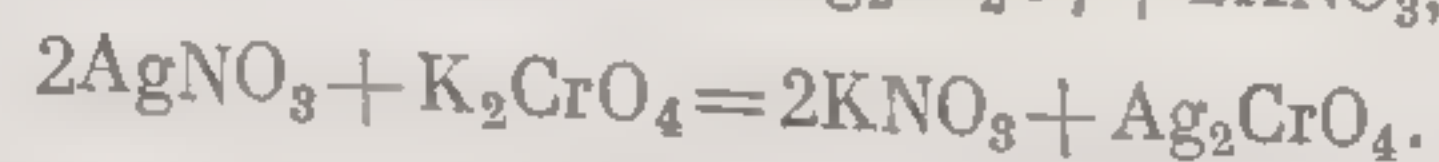
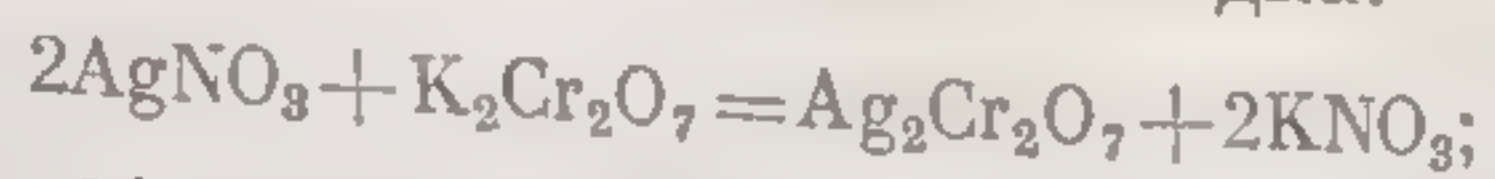


Реакция может быть использована в качестве микрокристаллической. Для этого осадок хлорида серебра получают в маленькой пробирке, отделяют его центрифугированием и перекристаллизовывают из водного раствора аммиака; затем растворяют в аммиаке, переносят на предметное стекло—образуются мелкие, но характерные кристаллы $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Cl}$ (И. М. Коренман).

2. Одну-две капли испытуемого раствора подкисляют на предметном стекле 10% уксусной кислотой и вносят небольшой кристалл бихромата

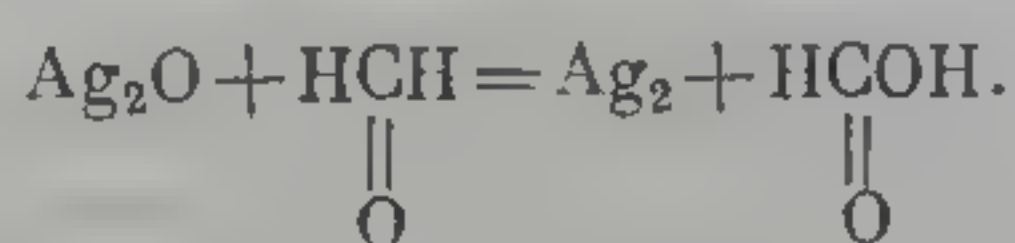
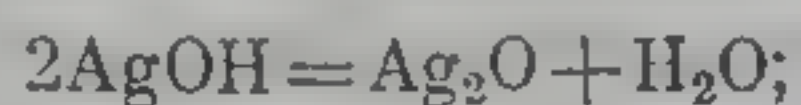
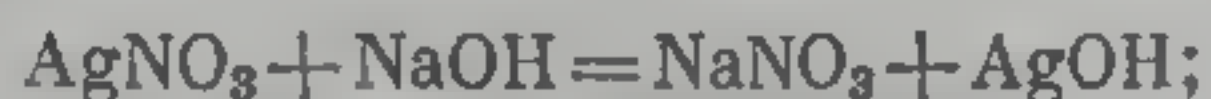
¹ Серебряные соли образуют на белье и одежде черные или черно-фиолетовые пятна. Для первоначального, ориентировочного испытания пятна подвергают действию реактивов: 1) концентрированной соляной кислоты (при серебре пятна не изменяются в цвете); 2) раствора цианида калия (по промыванию водой в случае исследования того же самого пятна при наличии серебра пятно растворяется); 3) горячей хромовой смеси; при этом получается красное окрашивание вследствие образования бихромата серебра, легко растворяющегося от действия аммиака; образовавшийся бихромат серебра переносят на предметное стекло и сравнивают под микроскопом характерную форму оранжевых или кроваво-красных кристаллов с формой кристаллов готового препарата.

калия или хромата калия—наблюдается появление красного или красноватого окрашивания и кристаллического осадка:



Бихромат серебра $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и хромат серебра Ag_2CrO_4 очень близки и по внешнему виду и по химическим свойствам. Оба соединения растворимы в азотной кислоте и в водном растворе аммиака и почти нерастворимы в уксусной кислоте. При рассматривании под микроскопом видны кристаллы в виде прямоугольных и ромбических пластинок оранжево-красного цвета. Открываемый минимум $0,15 \gamma \text{Ag}^+$, предельная концентрация 1:6500 (И. М. Коренман).

3. 0,5—1 мл раствора помещают в узкую пробирку, туда же прибавляют 1—2 капли 5% раствора едкого натра, а затем по каплям водного раствора аммиака до растворения образовавшегося от едкого натра осадка, одну каплю разведенного (например, 10%) раствора формальдегида и нагревают: появляется серая муть и осадок, а при дальнейшем нагревании на стенках пробирки блестящее зеркало металлического серебра (зеркало может служить для представления в качестве вещественного доказательства).



Количественное определение Ag^+ . При больших количествах серебра его можно определить непосредственно в минерализате весовым путем в виде хлорида серебра. При небольших количествах возможно лишь титрование по Фольгарду 0,1 н. или 0,01 н. раствором роданида аммония.

Токсикологическое значение соединений серебра. Из соединений серебра некоторое токсикологическое значение имеет лишь нитрат серебра— AgNO_3 (Argentum nitricum), применяемый в медицине. Отравления нитратом серебра с обращением к судебной-химической экспертизе не очень часты. Нитрат серебра вызывает прижигающее и вяжущее действие на кожу и слизистые оболочки. При многолетней работе как с металлическим серебром, так и с его солями возникает аргирия (отложение металлического серебра в тканях), проявляющаяся в приобретении серо-зеленой до аспидно-серой окраски кожей и слизистыми оболочками работающего с серебром. Окраска иногда бывает настолько темной, что кожа, особенно на открытых частях тела, напоминает кожу негров.

Отравления солями серебра в большинстве случаев случайные, но известны также случаи покушения на самоубийство с помощью нитрата серебра. Проф. А. В. Степанов в руководстве по судебной химии указывает, что предметом судебнохимического исследования неоднократно являлись краски для волос, содержащие серебро. Отчасти восстанавливаясь в металлическое серебро, отчасти разлагая содержащие серу вещества волос, соединения серебра способны переходить в черный сульфид серебра и обуславливать окраску волос. В качестве окрашивающих растворов в этих случаях применялись раствор нитрата серебра или аммиачный раствор хлорида серебра. Второй жидкостью, ускоряющей окраску, обычно являлся раствор сульфида натрия или сульфида аммония.

Серебро довольно широко распространено как в низших, так и высших животных организмах. По А. О. Войнару, в органах человека обнаруживают серебро: в крови следы, в мозгу 0,03 мг, в печени 0,005 мг, в легких 0,004 мг, в костях 0,01 мг на 100 г свежей ткани. С пищевым рационом человек получает в среднем около 0,088 мг серебра в сутки. Основные количества его выводятся калом—около 0,058 мг, что было подтверждено опытами на крысах с радиоактивным серебром ($\text{Ag}^{105, 106, 110, 111}$).

II. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЛЬТРАТА I ПО ОТДЕЛЕНИИ ОСАДКА СУЛЬФАТА СВИНЦА И СУЛЬФАТА БАРИЯ

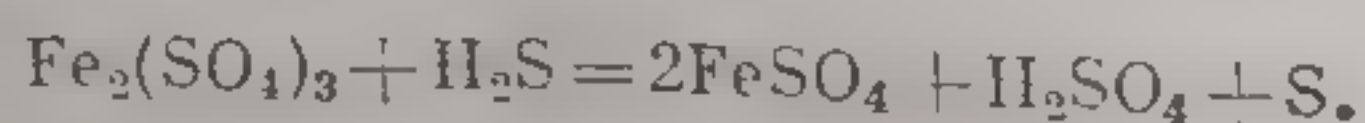
(Схема судебнохимического исследования, стр. 354)

НАСЫЩЕНИЕ ФИЛЬТРАТА I СЕРОВОДОРОДОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ. ОТДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ V и IV АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Фильтрат от осадка I (BaSO_4 , PbSO_4) может содержать ряд токсикологически важных катионов: мышьяк, сурьму, олово, ртуть, медь, кадмий, висмут и серебро (в случае минерализации серной и азотной кислотами), а также катионы III аналитической группы. Как известно, катионы V и IV аналитических групп отделяются осаждением сероводорода в кислой среде. Особенности судебнохимического исследования здесь заключаются в том, что: 1) насыщение теплого (70°) фильтрата производится судебнохимически чистым сероводородом, т. е. сероводородом, очищенным, как это описано в общей части учебника, от мышьяка; 2) насыщение сероводородом производится долго (до 2 и более часов); 3) окраска сульфидов, являющаяся часто важным качественным признаком в аналитической химии, здесь в большинстве случаев не является характерной и особенно в случаях насыщения сероводородом жидкостей, полученных после обработки хлором в момент выделения и содержащих осажденные вместе с сульфидом органические вещества.

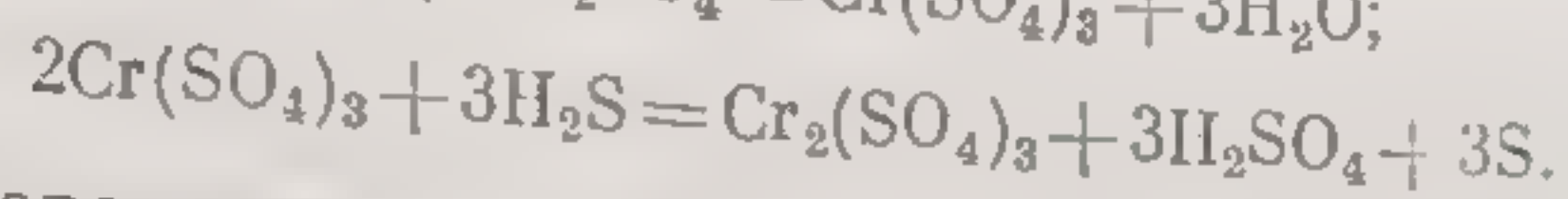
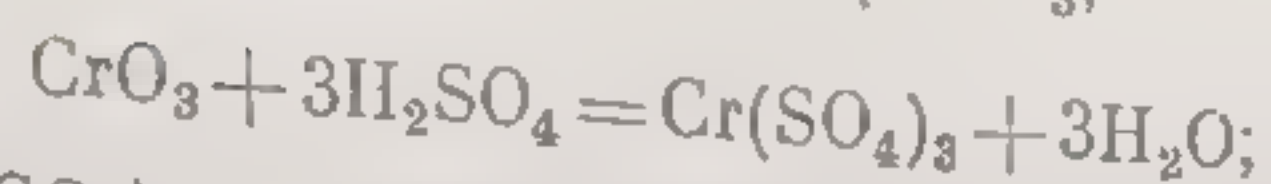
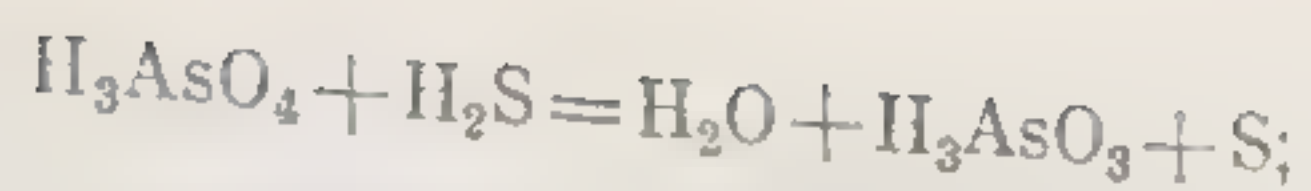
Практически поступают следующим образом. Жидкость, нагретую до $60-70^\circ$, помещают в толстостенную коническую колбу, закрытую пробкой с двумя проходящими через нее трубками. Из них одна доходит почти до дна колбы и служит для пропускания сероводорода, другая трубка подвижная: конец этой последней сначала при пропускании тока сероводорода до вытеснения воздуха из прибора находится над жидкостью, а потом, после вытеснения воздуха,—опускается в жидкость. Этим достигается насыщение минерализата сероводородом под несколько повышенным давлением и без окисления сероводорода кислородом воздуха.

Для насыщения при судебнохимическом исследовании минерализата сероводородом, как правило, требуется довольно много времени, что обусловлено потреблением сероводорода в первую очередь на восстановление некоторых естественносодержащихся в биоматериале соединений, в частности соединений железа, присутствующих в крови в значительных количествах:



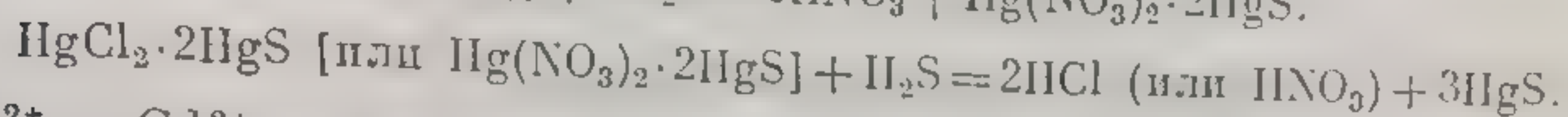
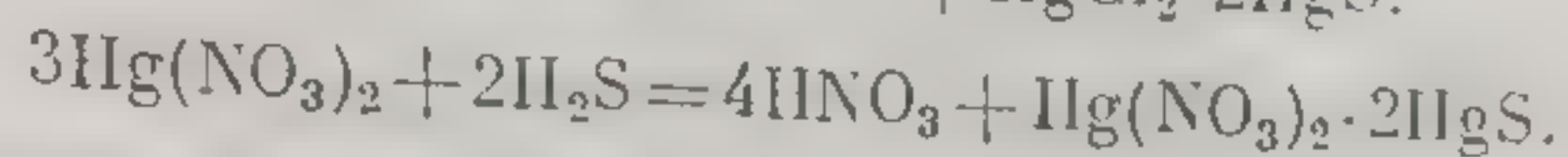
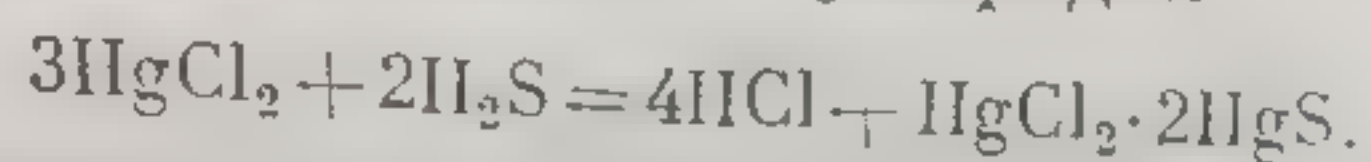
Затем часть сероводорода расходуется на восстановление содержащихся иногда в объекте исследования многовалентных катионов As^{5+} , Sb^{5+} ,

Cr⁶⁺, например:



Наконец, сероводород расходуется для насыщения им минерализата.

Довольно длительного насыщения сероводородом требуют также Hg²⁺, Pb²⁺ и Cd²⁺, дающие при определенных условиях промежуточные соединения, впоследствии переходящие в сульфиды:



Pb²⁺ и Cd²⁺ из азотнокислых растворов дают сразу сульфиды—PbS и CdS, а из солянокислых растворов превращение их в сульфиды идет через промежуточные продукты: Pb₂Cl₂S и Cd₂Cl₂S₃ или PbCl₂·PbS и CdCl₂·CdS.

Обычно насыщение минерализата сероводородом продолжается 1—2 часа, после чего колбу с содержимым закрывают пробкой и ставят под вытяжным шкафом в покое на сутки.

По истечении суток убеждаются в состоянии насыщения минерализата сероводородом с помощью полоски фильтровальной бумаги, смоченной раствором ацетата свинца и высушенной. Обработанная таким способом фильтровальная бумага, поднесенная к горлу предварительно открытой колбы, не должна темнеть.

При исследовании на наличие мышьяка или меди целесообразно жидкость после насыщения сероводородом вдвое разбавить дистиллированной водой и вновь насытить сероводородом, а затем вновь оставить на сутки.

Если после первого насыщения сероводородом полоска фильтровальной бумаги, обработанная раствором ацетата свинца и высушенная, показала отсутствие сероводорода, насыщение сероводородом необходимо повторить.

Осадок после насыщения сероводородом (обозначим его осадок II) независимо от того, велик он или мал, отфильтровывают через небольшой гладкий фильтр из плотной бумаги, промывают сначала сероводородной водой, а затем несколько раз дистиллированной водой до нейтральной по лакмусу реакции промывных вод.

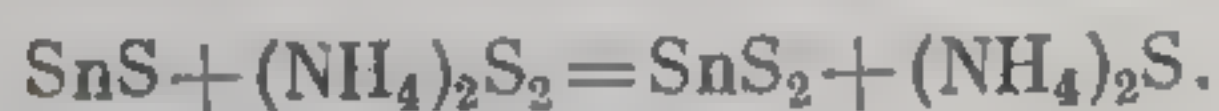
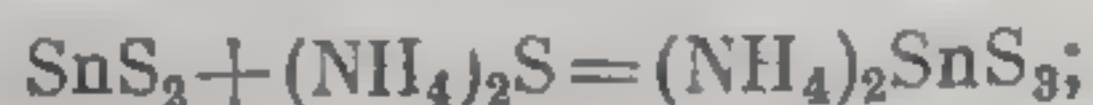
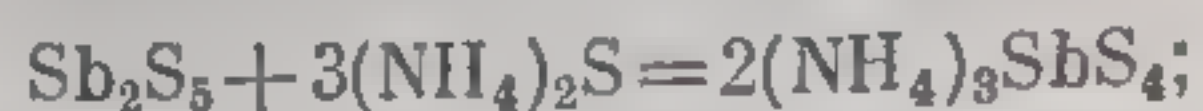
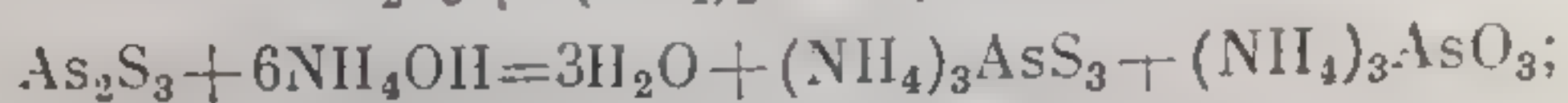
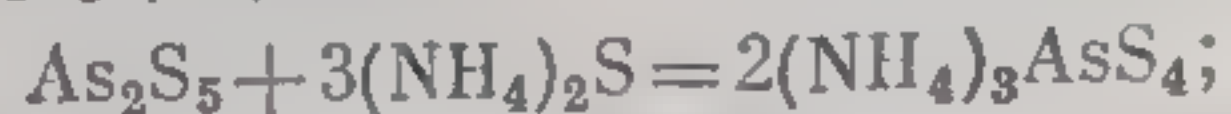
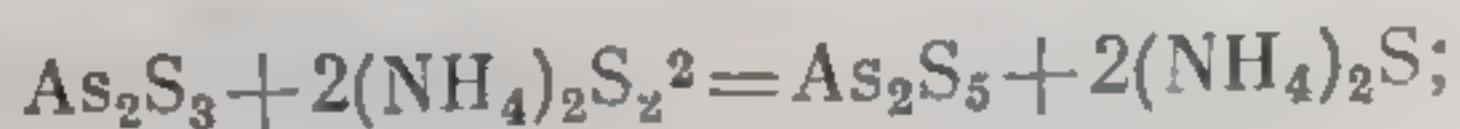
Фильтрат (обозначим его II) сохраняется для дальнейшего исследования на наличие катионов III аналитической группы, если такой вопрос поставлен перед судебным химиком или повод к этому возникает из материалов дела, осмотра вещественных доказательств и т. п.

ОБРАБОТКА ОСАДКА II. РАЗДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ V и IV АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Осадок II с целью отделения катионов V аналитической группы (As, Sb, Sn) обрабатывают прямо на фильтре смесью равных объемов 25% раствора аммиака и многосернистого аммония, собирая фильтрат в небольшую фарфоровую чашку. Для замедления фильтрования и достижения более длительного соприкосновения между осадком и растворителем в

носик воронки вводят кусок свернутой цилиндром бумаги. Кроме того, фильтрат из чашки переносят еще раз на воронку, стремясь обработать осадок наименьшим количеством смеси растворов аммиака и полисульфида аммония. Наконец, осадок еще раз обрабатывают новой порцией смеси растворов, собирая фильтрат в ту же фарфоровую чашку.

При такой обработке образовавшиеся под воздействием сероводорода сульфиды мышьяка As_2S_3 , сурьмы Sb_2S_3 ¹ и олова SnS и SnS_2 переходят в фильтрат (обозначим его как фильтрат III) в виде соответствующих сульфосолей. Мышьяк частично растворяется в виде кислородной соли:



Реакции растворения сульфида олова в полисульфиде аммония идут несколько труднее, чем растворение As_2S_3 , Sb_2S_5 и SnS_2 . В растворе вместе с сульфосолями мышьяка, сурьмы и олова нередко оказывается и медь, которая в виде сульфида меди (возможно с примесью Cu_2S) обладает тенденцией давать коллоидные растворы, проходящие через фильтр. По некоторым данным CuS при обработке полисульфидом аммония переходит в фильтрат в виде NH_4CuS_4 и обнаруживается дальше.

В осадке на фильтре (обозначим осадок III) после обработки сульфидов металлов смесью растворов аммиака и полисульфида аммония могут оказаться сульфиды металлов IV аналитической группы: HgS , CuS , CdS , Bi_2S_3 и Ag_2S в случае минерализации серной и азотной кислотами. О наличии их будет свидетельствовать черный цвет осадка или хотя бы черно-серый налет на бумаге фильтра.

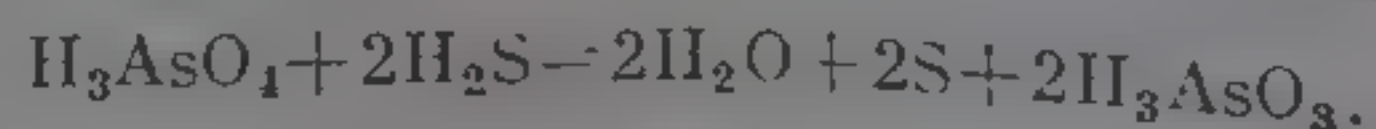
При отсутствии сульфидов IV аналитической группы на фильтре при рассматривании его невооруженным глазом и в лупу заметен лишь белый налет или осадок серы. Осадок III сохраняют для дальнейшего исследования на наличие Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi_3^+ , Ag^+ .

Фильтрат III исследуют на наличие мышьяка, сурьмы, олова (здесь же частично обнаруживают и медь).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЛЬТРАТА III. РАЗДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА, СУРЬМЫ И ОЛОВА

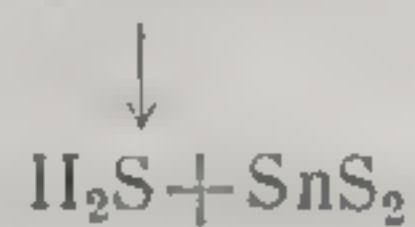
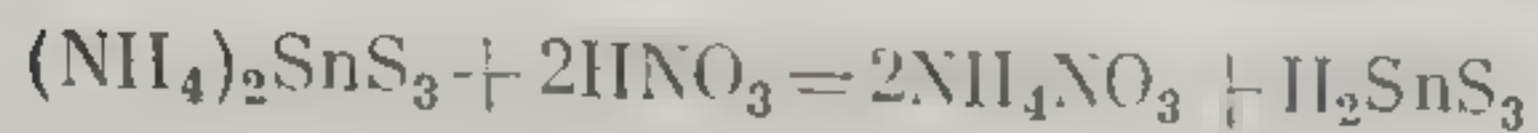
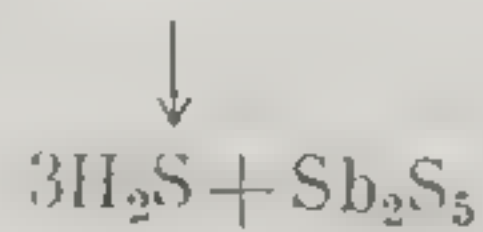
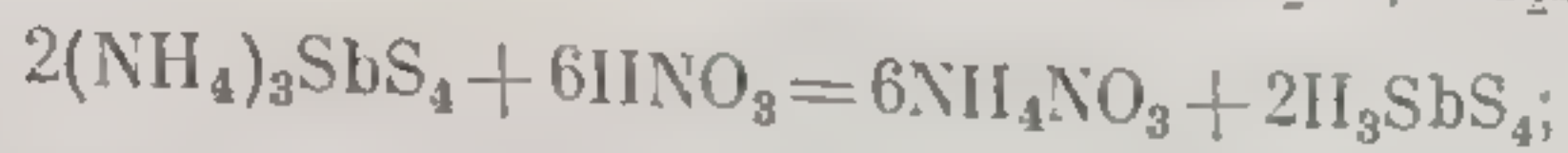
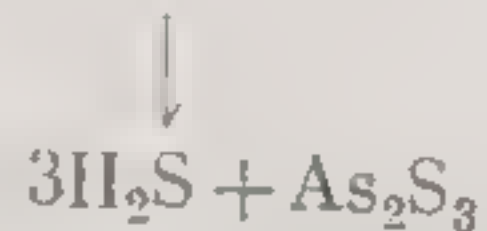
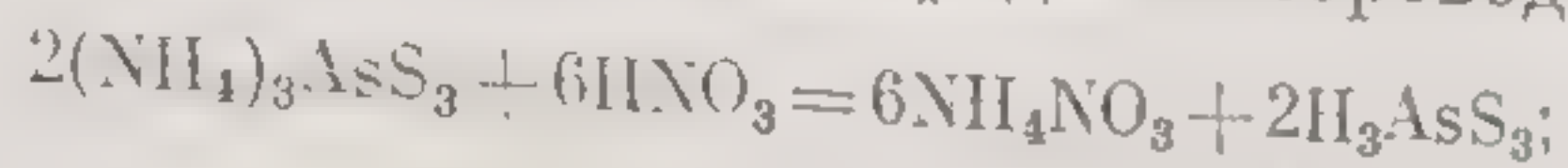
1. Аммиачно-сернистое извлечение выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают концентрированной азотной кислотой (лучше всего дымящей) и снова выпаривают. В зависимости от цвета остатка — он должен быть едва желтоватым или белым — операцию обработки его азотной кислотой повторяют 2—3 раза.

¹ Сероводород осаждает As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} и Sn^{4+} прямо в виде соответствующих сульфидов As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS и SnS_2 . В случае же наличия As^{5+} и Sb^{5+} он сначала восстанавливает их, а затем осаждает. В условиях сравнительно невысокой кислотности и при повышенной температуре насыщаемой сероводородом жидкости мышьяковая кислота H_3AsO_4 , например, восстанавливается до мышьяковистой кислоты H_3AsO_3 :

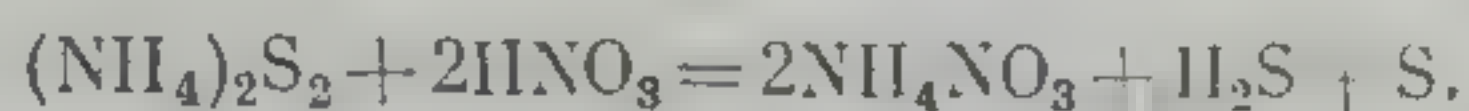


² Формулой $(NH_4)_2S_n$ мы условно изображаем многосернистый аммоний $(NH_4)_2S_n$, где n может быть равно 2, 3, 4 или 5.

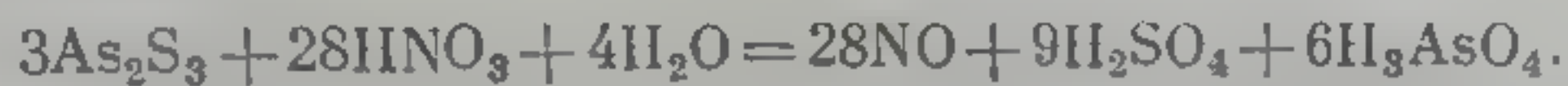
Под влиянием азотной кислоты сульфосоли должны были бы превратиться в сульфокислоты, но так как последние в свободном состоянии не существуют, то происходит их разложение уже в момент получения с образованием соответствующих сульфидов и сероводорода:



Избыток полисульфида аммония также при этом разрушается:



Здесь же при повторной обработке сульфосолей катионов V аналитической группы азотной кислотой и выпаривании с нею идет и процесс окисления (разрушения) образовавшихся сульфидов мышьяка, сурьмы и олова. Например:



Аналогичным путем Sb_2S_5 под влиянием азотной кислоты дает нерастворимую метасурьмяную кислоту HSbO_3 , а олово — также нерастворимую оловянную кислоту H_2SnO_3 . Медь, прошедшая тем или иным путем (в виде CuS или NH_4CuS_4), под влиянием азотной кислоты переходит в растворимую $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.



Как было указано выше, при обработке биоматериала в целях изолирования соединений металлов соляной кислотой и бертолетовой солью раствор сульфосолей может содержать еще и недоразрушенные органические вещества, которые при этой операции разрушаются концентрированной азотной кислотой.

2. Дальнейшая задача заключается в разделении мышьяка, сурьмы и олова. Для этого остаток, полученный при обработке азотной кислотой сульфосолей мышьяка, сурьмы и олова, обрабатывают сухим карбонатом натрия, смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, хорошо смешивают фарфоровым пестиком и снова высушивают. Сухой остаток стирают со смесью сухих соды и натриевой селитры и сплавляют с селитрой (см. стр. 281).

Эта операция сплавления должна производиться здесь особенно осторожно.

Быстрое прибавление смеси исследуемого остатка с содой и селитрой вследствие скопления органического вещества может привести к восстановлению заметных количеств мышьяковой соли в металлический мышьяк и потерям его. Поэтому каждую новую порцию смеси необходимо вносить в расплавленную селитру только тогда, когда сплав будет совершенно белым.

При больших количествах мышьяка, даже при осторожном внесении малых порций смеси, иногда ощущается чесночный запах, обусловленный летучими продуктами восстановления мышьяка, но такие количества

его лежат вне возможности количественного определения. Расплавленная смесь в ряде случаев имеет черный цвет, несмотря на полное сгорание угля. При охлаждении сплава черный осадок опускается на дно, что обычно наблюдается при наличии меди.

Сплав может содержать мышьяк в виде арсената натрия Na_3AsO_4 , сурьму в виде метасурьмянонатриевой соли NaSbO_3 , олово в виде оловянно-натриевой соли (Na_2SnO_3) и медь в виде окиси меди (получается из CuNO_3 , образующейся при сплавлении).

По охлаждении сплав обрабатывают кипящей дистиллированной водой. При этом арсенат натрия растворяется, давая прозрачный раствор, в присутствии же сурьмы и олова получается белый осадок или муть, а при наличии меди—черный осадок окиси меди. Жидкость вместе с осадком помещают в маленькую коническую колбочку и насыщают угольным ангидридом—при наличии олова происходит выделение оловянной кислоты.

Описанная операция необходима, так как оловяннонатриевая соль совершенно нерастворима в присутствии натриевых солей, но растворяется в чистой воде, что и случилось бы при промывании.

Если при обработке сплава горячей дистиллированной водой и насыщении угольным ангидридом образовался осадок, его отделяют (осадок IV) и в дальнейшем исследуют качественно и количественно на сурьму и олово. Фальтрат (фильтрат IV) после отделения сурьмы и олова исследуют на наличие мышьяка.

ОБРАБОТКА ФИЛЬТРАТА IV (H_3AsO_4)

Фильтрат количественно переносят в высокий стакан, чтобы избежать потери за счет разбрызгивания жидкости при дальнейшей ее обработке. и осторожно небольшими порциями добавляют к нему разбавленную серную кислоту. Стакан с жидкостью нагревают на асбестовой сетке до удаления основной массы газообразных продуктов—угольного ангидрида и окислов азота, а затем проводят денитрацию полученного раствора, например с помощью формалина, проверяя конец денитрации реакцией с раствором дифениламина в серной кислоте (стр. 284).

По удалении окислов азота жидкость разбавляют в 4—5 раз водой и исследуют на мышьяк (см. мышьяк).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАДКА IV (Sb и Sn)

При наличии осадка IV он может содержать сурьму в виде натриевой соли метасурьмяной кислоты, олово в виде оловяннонатриевой соли и медь в виде окиси меди. Осадок обрабатывают несколькими каплями концентрированной соляной кислоты и раствор исследуют на ионы сурьмы и олова, а если сплав был окрашен в черный цвет, то и на Cu^{2+} .

§ 5. МЫШЬЯК, ЕГО ОБНАРУЖЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Из применяемых в настоящее время общих методов разрушения биоматериала лучшим для мышьяка как при исследовании на его наличие по общему ходу судебнохимического анализа, так и при подробных методах является минерализация с помощью серной и азотной кислот. Метод позволяет определять до 40—70% мышьяка, содержащегося в биоматериале при исследовании по общему ходу анализа и 82—100%—при подробном исследовании. При изолировании мышьяка (при специальных запро-

сах) из таких объектов, как органические препараты его — сарсол, новарсенол, миарсенол, моча (после ее упаривания при подщелачивании содой), небольшие количества красок и окрашенных предметов (например, обои), вода (после ее подщелачивания содой и упаривания), водные, водно-аммиачные и солянокислые вытяжки из земли кладбищ, хлебные шарпки, волосы, погги, и т. п., наряду с минерализацией серной и азотной кислотами с успехом может быть применено сплавление с содой и натривой селитрой.

При изолировании мышьяка и мышьяковистого ангидрида из воздуха производственных помещений проба воздуха просасывается через поглотители с бромной водой. При этом металлический мышьяк или мышьяковистый ангидрид окисляются до мышьяковой кислоты H_3AsO_4 . Воздух, содержащий мышьяковистый водород AsH_3 , просасывается через растворы сулемы.

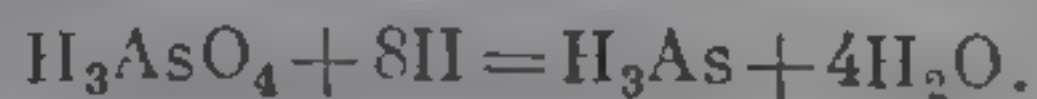
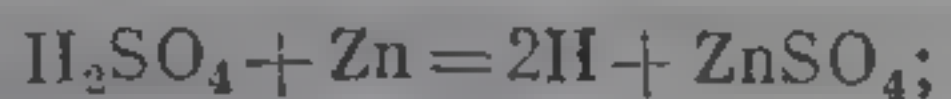
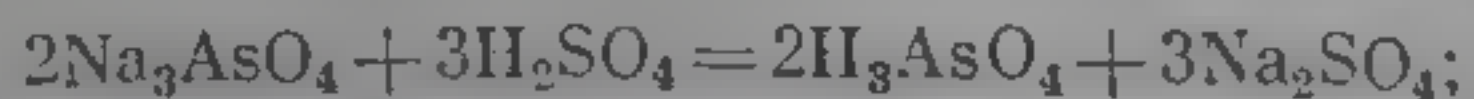
Для дальнейшего обнаружения и определения мышьяка в минерализате в судебнохимических лабораториях СССР приняты два способа: 1) обнаружение и определение мышьяка по общему ходу анализа с предварительным отделением его от других катионов; 2) обнаружение и определение мышьяка дробным методом. Представление об отделении мышьяка от других катионов дано нами выше: это осаждение его сероводородом в кислой среде в виде трехсернистого мышьяка As_2S_3 , перевод в $(NH_4)_3AsS_3$ с целью отделения от сульфидов катионов IV аналитической группы, окисление полученной сульфосоли в мышьяковую кислоту с дальнейшим переводом мышьяковой кислоты в ее натриевую соль и, наконец, качественное обнаружение мышьяка и количественное определение его.

Качественное обнаружение мышьяка основано на восстановлении мышьяковой кислоты до мышьяковистого водорода AsH_3 и обнаружении этого последнего соответствующими способами.

Дробное обнаружение мышьяка основано также на применении реакции восстановления мышьяка в мышьяковистый водород, но без предварительного отделения его от других катионов с помощью сероводорода. Влияние ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} и Hg^{2+} на реакцию восстановления мышьяковой кислоты в мышьяковистый водород почти полностью устраняется введением в реакционную смесь раствора хлорида двухвалентного олова.

Наиболее доказательным способом обнаружения мышьяка при судебнохимических исследованиях является способ Марша.

В основу способа положены следующие реакции:



Способ был предложен Маршем в 1836 г. Реакцию восстановления мышьяковой кислоты в мышьяковистый водород Марш рекомендовал проводить в особом приборе, представляющем собой U-образную трубку с неравными коленами. Короткое колено закрывалось пробкой, в которую была вставлена трубка, запирающаяся краном.

Для обнаружения мышьяковистого водорода, образующегося при взаимодействии мышьяковой кислоты с водородом в момент выделения, Марш предлагал: 1) поджечь выделяющийся газ — мышьяковистый водород горит синеватым пламенем; 2) внести в пламя мышьяковистого водорода холодную фарфоровую пластинку — на ней появляются пятна металлического мышьяка.

Метод Марша обратил на себя внимание современников. Под влиянием совершенствования прибора Марша и методов доказательства металлического водорода, полученного по Маршу, работали многие химики различных стран (Берцелиус, Либих и Мор, Нелюбни и др.) и вносили в него те или иные изменения и усовершенствования.

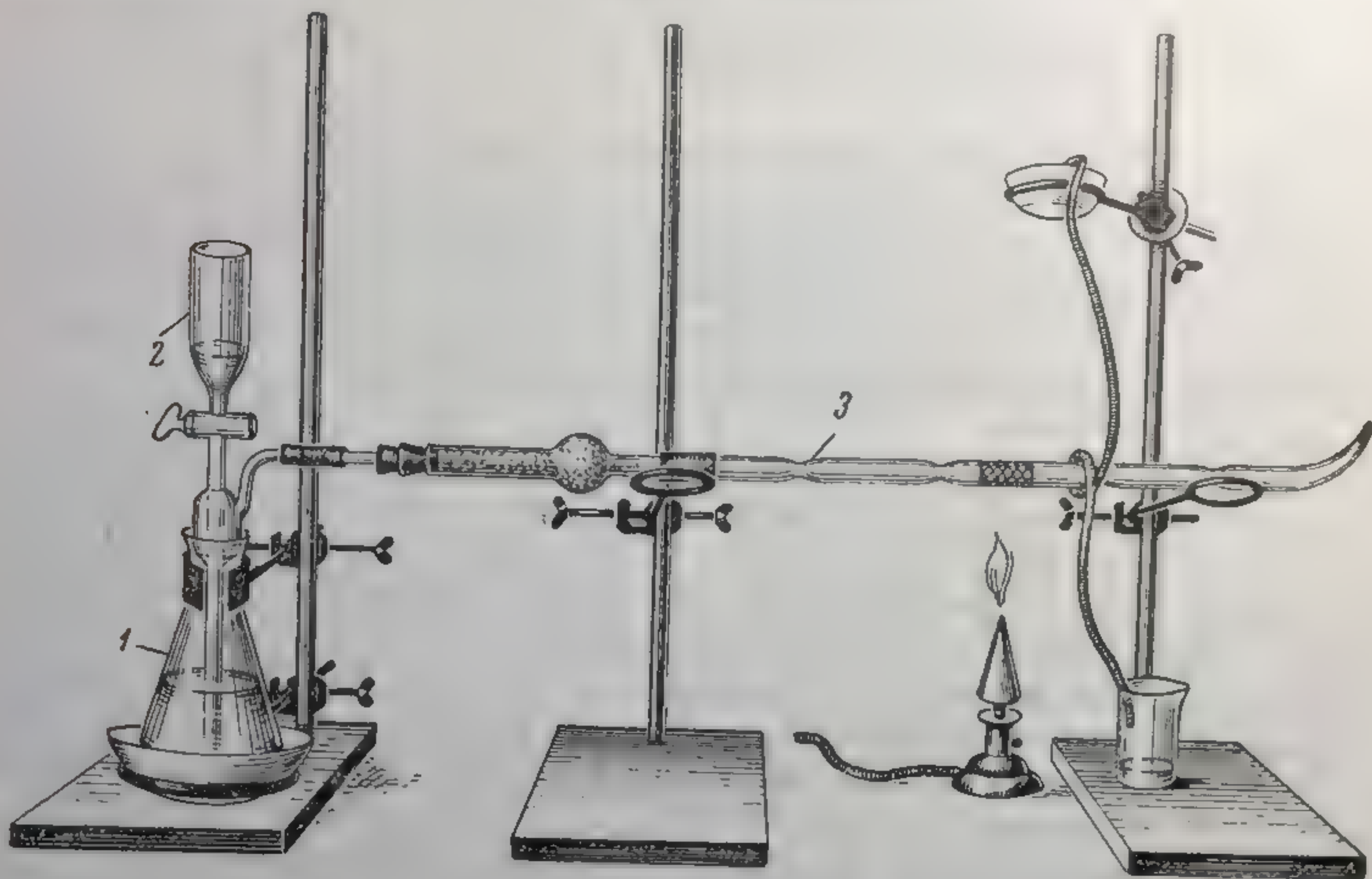


Рис. 49. Аппарат Марша.

1—реакционная колба; 2—капельная воронка; 3—восстановительная трубка.

Современный аппарат Марша состоит из трех частей: 1) конической колбы емкостью 100—150 мл, в горло которой вставлена на шлифу капельная воронка и стеклянная трубка, согнутая под прямым углом; 2) хлоркальцевой трубки с притертой пробкой; 3) восстановительной трубки Марша¹ (рис. 49 и 50). Она изготавливается из тугоплавкого стекла и имеет в одном или нескольких местах значительные сужения (например, до 1,5 мм при внутреннем диаметре трубки в 4 мм), а конец ее вытянут в острое, согнутое почти под прямым углом.

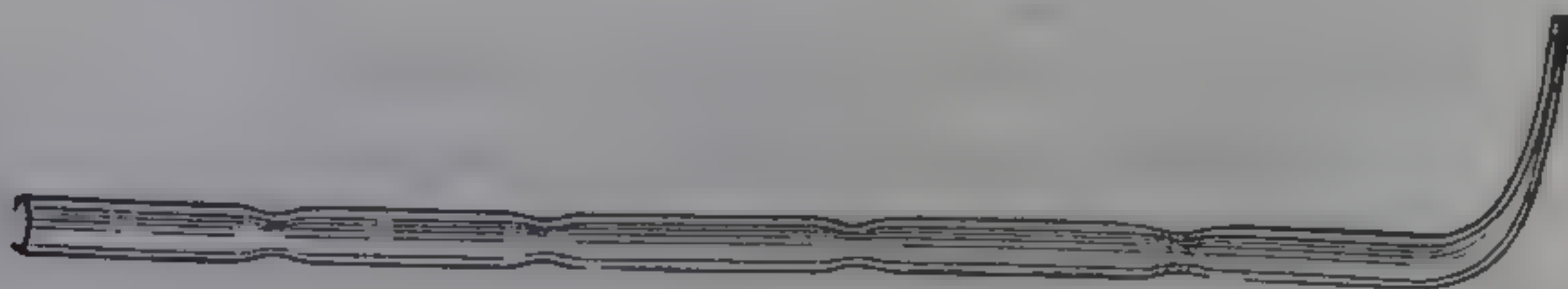


Рис. 50. Трубка Марша.

Техника проведения испытания в аппарате Марша. Техника включает следующие три операции:

А. Подготовка аппарата. В колбу с притертой пробкой помещают 10 г купрированного судебнохимически чистого металлического цинка. Куприрование осуществляется погружением цинка на несколько секунд (до потемнения цинка) в 0,05% раствор сульфата меди

¹ Называется трубкой Марша не потому, что предложена Маршем, а потому, что является частью аппарата Марша.

и последующим промыванием цинка дистиллированной водой. Курирование необходимо потому, что чистый цинк плохо реагирует с кислотами, в частности с серной кислотой¹.

В хлоркальцевую трубку помещают безводный зернистый хлорид кальция.

Б. Проверка аппарата и реактивов на отсутствие мышьяка. Когда все подготовлено, части прибора соединяют встык каучуковыми трубками, прибор закрепляют в штативе, как это показано на рис. 49, и начинают проведение исследования.

Для этого прежде всего через делительную воронку аппарата наливают в реакционную колбу 20 мл судебнохимически чистой (не содержащей мышьяка) серной кислоты, разведенной по объему в отношении 1:10 или 1:8. Кислоту спускают в колбу небольшими количествами и таким образом (это обстоятельство в дальнейшем имеет очень большое значение) не до конца, всегда рассчитывая, чтобы в воронке прибора оставалось некоторое количество кислоты и в реакционную колбу прибора не попал воздух. Аппарат Марша, особенно в начале работы с ним, размещается вдали от огня во избежание взрыва. В течение первых 15—20 минут из аппарата вытесняется воздух. Чтобы убедиться в полноте вытеснения его из прибора, над вытянутым концом восстановительной трубки помещают опрокинутую узкую пробирку. Через несколько минут, когда воздух в ней будет вытеснен водородом, пробирку закрывают пальцем, не перевертывая (водород легче воздуха) относят от прибора и зажигают. В случае, если воздух из прибора вытеснен, водород вспыхивает без звука взрыва.

После такой подготовки ведут испытание аппарата со всеми применяемыми реактивами в течение одного часа, для чего: а) зажигают водород у открытого конца восстановительной трубки, б) восстановительную трубку в одной из широких частей ее нагревают до слабо красного каления, помня, что при недостаточном нагревании часть мышьяковистого водорода не успевает разложиться и теряется; нагревание удобно вести горелкой Теклю со щелевидной насадкой; удобно также во избежание некоторого спекания стекла и достижения равномерного нагревания восстановительной трубки нагреваемое место обертывать куском сетки; в) суженное место восстановительной трубки, следующее за нагреваемым широким, обертывают фитилем из марли, один конец которой опущен в чашку с водой, а другой—в стакан для стекания жидкости. В процессе работы аппарата в случае ослабления тока водорода в реакционную колбу из делительной воронки добавляют небольшие порции кислоты.

Через час проверяют, не получилось ли в охлаждаемой части восстановительной трубки буровато-серого налета металлического мышьяка.

В. Испытание минерализата. При отрицательных результатах испытания аппарата и реактивов в течение часа переходят к исследованию минерализата, подготовленного описанным выше способом (стр. 310). Для этого минерализат переносят в делительную воронку, а из нее небольшими частями в течение часа—в реакционную колбу.

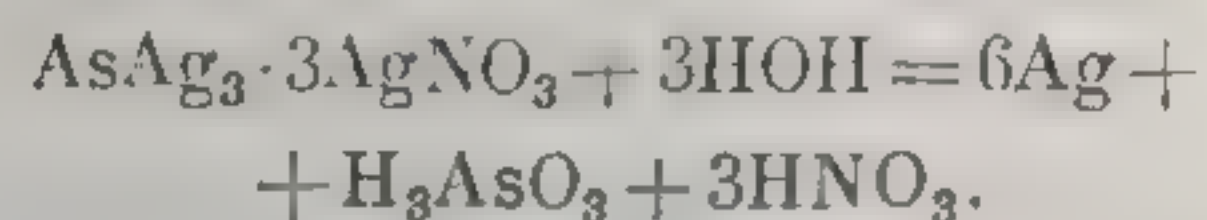
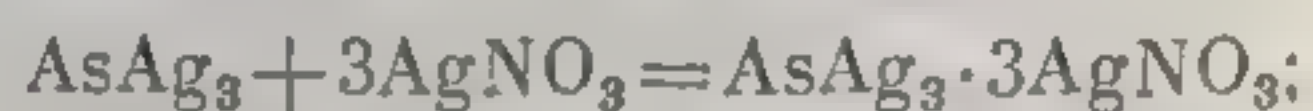
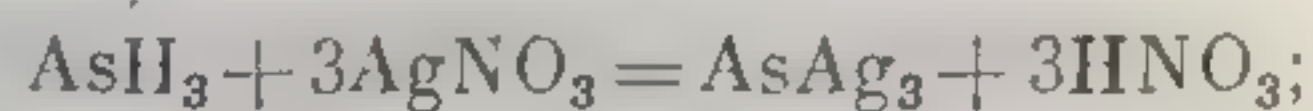
В случаях **дробного обнаружения мышьяка** $1/1$, часть минерализата после разрушения серной и азотной кислотами смешивают с 1—2 мл 10% раствора SnCl_2 в серной кислоте (1:3) и только после этого переносят в делительную воронку. В процессе исследования проделывают ряд реакций и наблюдений.

¹ Добавление таких катализаторов, как H_2PtCl_6 , CuSO_4 , во время получения мышьяковистого водорода понижает чувствительность реакции, а при больших количествах катализаторов может даже прекратиться образование AsH_3 (медь). О вреде больших количеств меди см. К. Б. Хайт. Лабораторная практика, 1939, № 2, стр. 22.

1. Прежде всего, отставив горелку от нагретой части трубки, не окрашено ли пламя у конца восстановительной трубки в характерный для мышьяковистого водорода синеватый цвет; не ощущается ли запах чеснока в этом месте аппарата; не появляется ли буровато серых налетов при внесении холодных частей фарфоровой крышки или фарфоровой пластинки в пламя у конца восстановительной трубки. Пластинки из несобойженной глины для этих целей не пригодны.

2. Восстановительную трубку осторожно поворачивают на 180° и вытянутый конец ее опускают в колбу или пробирку с 2–5% раствором нитрата серебра, слабо подщелоченным аммиаком. Наблюдают, не появится ли почернения или потемнения раствора нитрата серебра от взаимодействия с ним выделяющегося газа.

Потемнение при положительном результате может быть объяснено следующими реакциями:



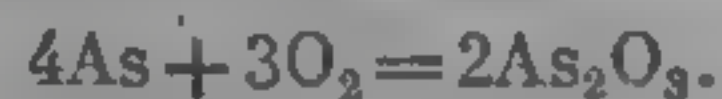
Образующаяся азотная кислота связывается аммиаком.

Горелку вновь подставляют под трубку Марша, как это указано ранее, и продолжают исследование в аппарате Марша в течение часа. По истечении этого времени смотрят, подложив белую бумагу, не появилось ли серо-бурого налета с металлическим блеском в той части восстановительной трубки, которая охлаждалась.

Рис. 51. Кристаллы мышьяковистого ангидрида в трубке Марша.

Если значительный черный налет металлического мышьяка образуется через меньшие, чем час, промежутки времени, качественное испытание в аппарате Марша не обязательно проводить в течение часа.

3. В случае, если такой налет появился, его, как бы мал он ни был, вновь подвергают испытаниям, для чего восстановительную трубку прибора отделяют и место налета осторожно нагревают на маленьком пламени горелки (лучше микрогорелки). Металлический мышьяк при этом окисляется кислородом воздуха до мышьяковистого ангидрида:



Мышьяковистый ангидрид в виде белого налета осаждается на холодных частях восстановительной трубки, а твердый мышьяковистый водород AsH_3 дает чесночный запах, который может ощущаться при этой операции.

4. При рассматривании налета под микроскопом при наличии мышьяка видны характерные кристаллы мышьяковистого ангидрида As_2O_3 в виде октаэдров (рис. 51). Перевод серо-бурого налета металлического серебра в белый кристаллический мышьяковистый ангидрид является одним из наиболее убедительных доказательств наличия мышьяка в испытуемой жидкости.

Восстановительная трубка с налетом мышьяковистого ангидрида, а также микрофотограммы налета могут быть приложены к акту судебно-химической экспертизы и служить доказательством правильности выводов судебного химика о нахождении мышьяка в объекте исследования.

5. В тех случаях, когда налет мышьяковистого ангидрида в трубке Марша не имеет ясно выраженного кристаллического строения, что бывает при количествах мышьяка не менее 0,05 мг, или мышьяковое зеркало откладывается в таких незначительных количествах, что получить после возгонки хороший налет мышьяковистого ангидрида трудно, поступают следующим образом¹: налет мышьяковистого ангидрида или металлического мышьяка растворяют в 2—3 каплях 50% азотной кислоты и переносят на предметное стекло. Раствор осторожно упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 1—2 каплях 10% соляной кислоты и в раствор вносят 1—2 кристалла хлорида цезия CsCl, а затем через некоторое время, если никакого осадка не появилось (отсутствие иона сурьмы),

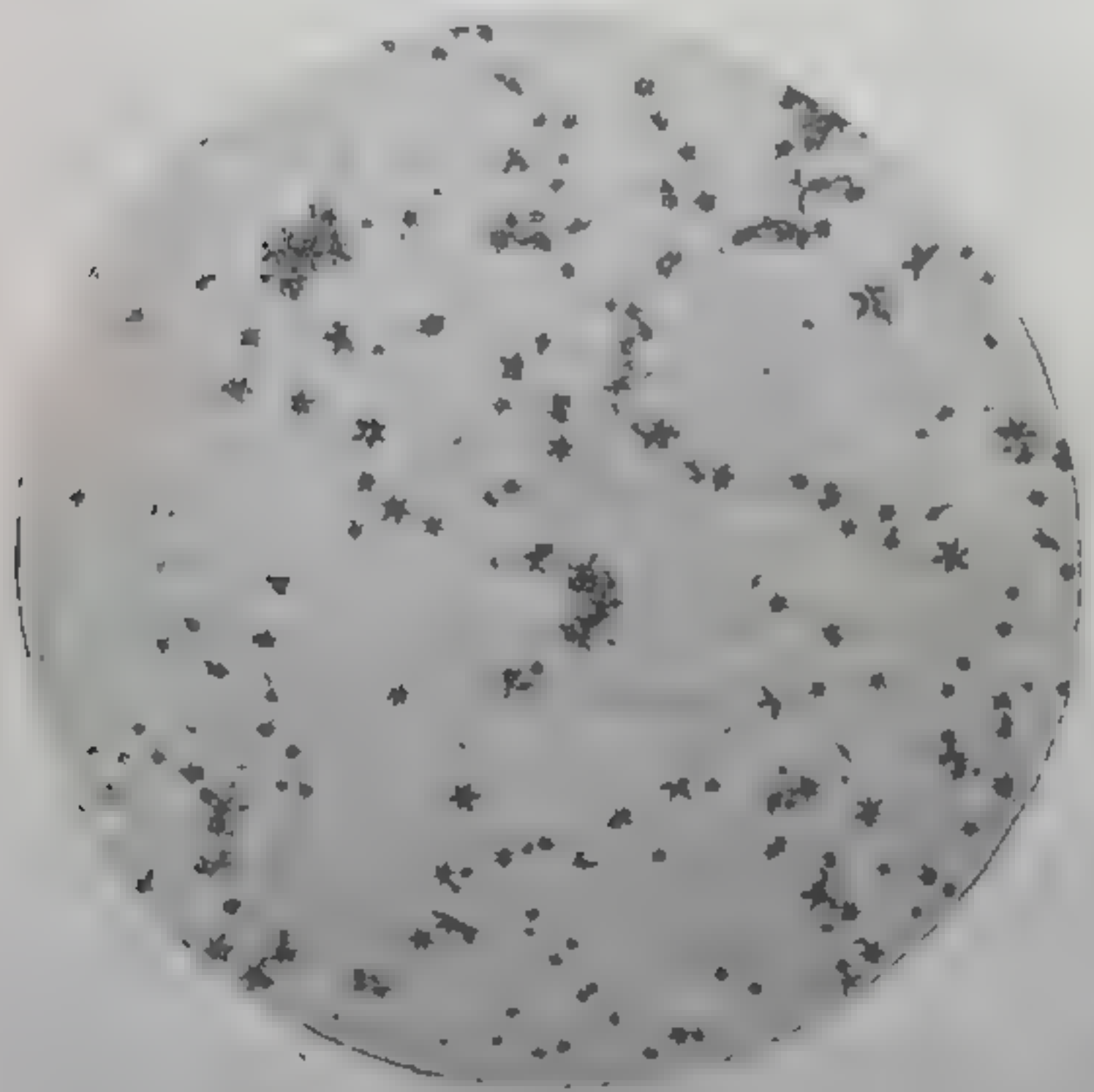


Рис. 52. Проверочная реакция на мышьяк.

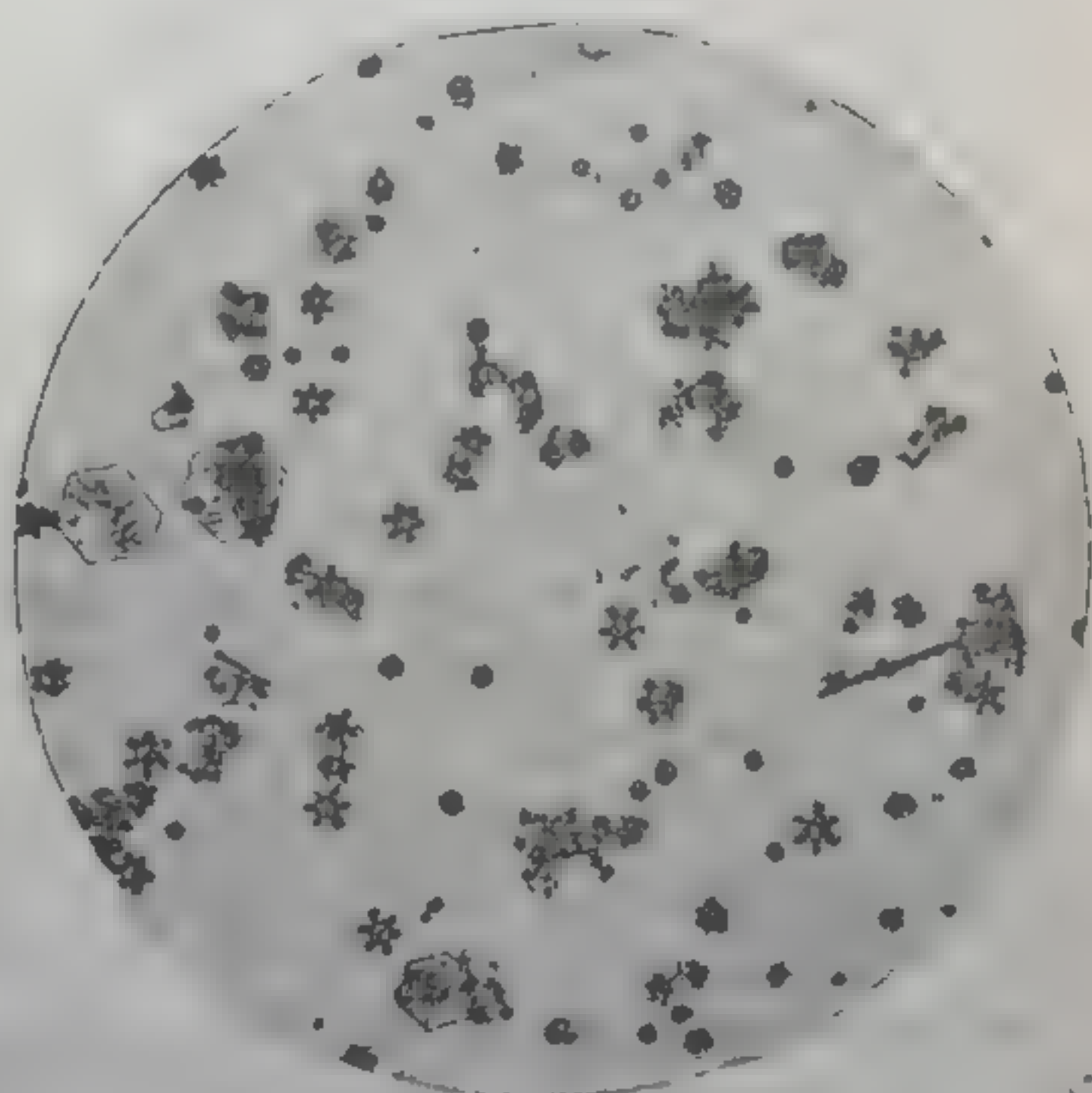


Рис. 53. Проверочная реакция на мышьяк.

добавляют несколько кристаллов йодида калия—при наличии мышьяка выпадает ярко-красный осадок $Cs_2AsJ_5 \cdot 2,5H_2O$, имеющий под микроскопом вид правильных шестилучевых звездочек и шестиугольников (рис. 52). Кристаллы $Cs_2SbJ_5 \cdot 2,5H_2O$ по своему виду напоминают $Cs_2AsJ_5 \cdot 2,5H_2O$ (рис. 53). Для отличия мышьяка и сурьмы друг от друга в таком случае могут служить следующие реакции:

1. В присутствии свободной соляной кислоты мышьяк не дает кристаллического осадка с раствором хлорида цезия CsCl, в то время как сурьма дает характерный кристаллический осадок (рис. 54).

2. При действии пиридина на красный осадок $Cs_2AsJ_5 \cdot 2,5H_2O$ последний растворяется, а по краям капли образуются зеленовато-желтые игольчатые кристаллы (рис. 55). В случае сурьмы кристаллы $Cs_2SbJ_5 \cdot 2,5H_2O$ теряют окраску, но сохраняют форму (рис. 56). Открываемый минимум для мышьяка 0,01 γ при предельном разведении 1:1 000 000. При исследовании в аппарате Марша этой реакцией открывается еще 1 γ мышьяка².

Как видно из описанного, микрокристаллическая реакция образования $Cs_2AsJ_5 \cdot 2,5H_2O$ дает возможность не только обнаружить малые количества мышьяка, но и отличить мышьяк от сурьмы.

Достоинства и недостатки обнаружения мышьяка по способу Марша. Способ Марша обладает рядом преимуществ перед другими способами обнаружения мышьяка.

¹ А. Н. Крылова. Аптечное дело, 1952, № 2, стр. 22—27.

² Чувствительность приводится для водных растворов соединений мышьяка.

Главными преимуществами являются: 1) возможность многократной проверки факта наличия или отсутствия мышьяка в исследуемой пробе; 2) наглядность и доказательность исследования. Благодаря этим преимуществам способ Марша является единственно допустимым в качестве метода обнаружения мышьяка в практике судебнохимического анализа.

Рис. 54. Проверочная реакция на мышьяк.

Рис. 55. Проверочная реакция на мышьяк.

Чувствительность реакции на водных растворах составляет 1γ и даже $0,75\gamma$ в случае нагревания восстановительной трубки аппарата Марша газовой горелкой (А. Н. Крылова). Естественно содержащийся в биоматериале мышьяк, выделенный из него по систематическому ходу судебнохимического исследования, пробой Марша не обнаруживается. Гадамер указывает, что на каждые 100 мл насыщаемой сероводородом жидкости остается неосажденным $0,01\text{ мг}$ мышьяка. Тем не менее при недостаточном умелом или небрежном использовании метода Марша могут быть допущены серьезные ошибки, ведущие к обнаружению мышьяка там, где его нет и, наоборот, к потерям мышьяка там, где он был.

Источниками ошибок при исследовании по Маршу могут явиться:

1. Наличие сурьмы в исследуемой жидкости.

Сурьма образует сурьмянистый водород и налет металлической сурьмы в восстановительной трубке аппарата.

В отличие от мышьяка налеты в восстановительной трубке при сурьме получаются не только позади, но и впереди накаливаемого места вследствие более легкой разлагаемости сурьмянистого водорода и малой летучести

чести сурьмы. Налеты в трубке и пятна на фарфоре при наличии сурьмы — матово-черного цвета, а при мышьяке — буровато-серого цвета с металлическим блеском. Налеты мышьяка растворяются в растворе гипохлорита натрия NaOCl^1 , а при сурьме — не растворяются. Налеты сурьмы в восстановительной трубке при возгонке их на воздухе дают белые аморфные налеты окиси сурьмы: под микроскопом осадок представляется аморфным и октаэдров на нем не видно. Белые налеты окиси сурьмы от тока сероводорода принимают красную или черную окраску сульфида сурьмы, так как Sb_2S_3 может быть в двух модификациях.

При пропускании хлористого водорода окраска исчезает. При мышьяке белый налет мышьяковистого ангидрида превращается в желтый (As_2S_3), не исчезающий от действия соляной кислоты.

Черный осадок при пропускании газа из аппарата Марша в раствор нитрата серебра (подщелоченный водным раствором аммиака) отфильтровывают, жидкость наливают в пробирку и осторожно приливают слой аммиака; только при наличии мышьяка появляется желтое кольцо арсенида серебра:



Аммиак, связывая азотную кислоту, сдвигает равновесие вправо. Сурьмянистый водород дает с нитратом серебра осадок SbAg_3 .

Для отличия мышьяка от сурьмы при дробном обнаружении первого используются микрокристаллические реакции с хлоридом цезия.

2. **Н а л и ч и е с о е д и н е н и й у г л е р о д а.** При содержании в исследуемой жидкости соединений углерода (даже пыли) в восстановительной трубке аппарата могут получиться налеты угля, которые могут быть приняты за следы мышьяка. Сгорание угля при накаливании в токе воздуха и отсутствие образования белого кристаллического налета мышьяковистого ангидрида отличают их от налетов мышьяка.

3. **Н а л и ч и е с л е д о в с е р о в о д о р о д а.** Образование сероводорода в результате восстановления серной кислоты водородом в момент выделения при бурно текущей реакции может привести к получению желтых или буроватых налетов серы. Сгорание с образованием сернистого ангидрида (запах) отличает их от мышьяка. Понятно, что смешение углерода или серы возможно лишь со слабыми налетами мышьяка, которые и сами по себе мало доказательны.

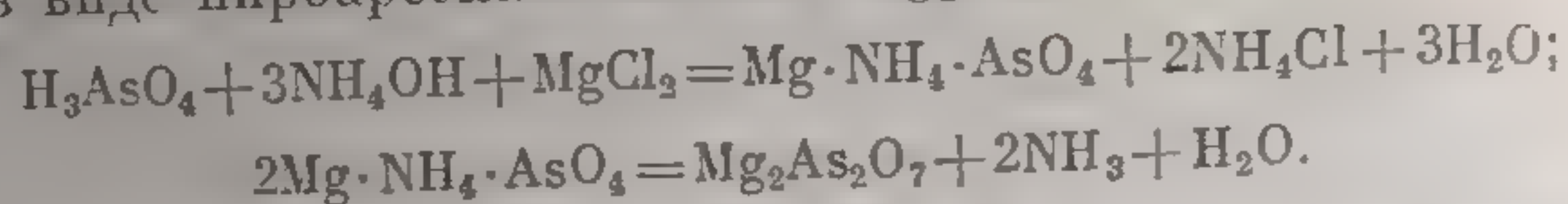
Получение кристаллов As_2O_3 или $\text{Cs}_2\text{AsJ}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ исключает во всех этих случаях ошибку переоткрытия мышьяка, а потому является особенно ценным из описанных выше реакций.

Более частой и легче возникающей является другая категория ошибок, связанных с не обнаружением мышьяка там, где он был. Источниками этих ошибок (второй категории) могут явиться: а) присутствие в исследуемой по Маршу жидкости окислителей (хлор, окислы азота), так как мышьяковистый водород в присутствии окислителей, естественно, не образуется; б) наличие значительного количества солей некоторых металлов, например ртути, меди, железа, мешающих образованию мышьяковистого водорода²; в) наличие селена в серной кислоте (образование As_2Se_3); 4) восстановление серной кислоты в сероводород (образование As_2S_3).

¹ Раствор получают осаждением хлорной извести содой; затем раствор фильтруют и проверяют его способность растворять пятна мышьяка. Употребляют свежеприготовленный раствор, так как после стояния раствор начинает растворять сурьму (возможно вследствие образования NaOCl_2).

² Окисление мышьяковистого водорода солями железа и удержание мышьяка ими см. А. В. И н к о л а е в. Лабораторная практика, № 5, 19, 1941.

Количественное определение мышьяка.
1. При больших количествах мышьяка, о чем можно судить по величине осадка после насыщения сероводородом, возможно весовое определение мышьяка в виде пироарсената магния $Mg_2As_2O_7$:



Для определения мышьяка по этому методу кислую жидкость нейтрализуют аммиаком до слабокислой реакции¹, добавляют по каплям при помешивании магнезиальной смеси, затем $\frac{1}{3}$ объема 10% раствора аммиака. Все это оставляют в покое на 12 часов, затем фильтруют через тигель Гуча или тигель с пористым дном. Слабо прокаливают до постоянного веса на воздушной бане. Количество мышьяка пересчитывают на мышьяковистый ангидрид As_2O_3 . При соблюдении целого ряда условий (осаждение при определенной pH среды, прокаливание при определенной температуре и т. д.) метод дает точные результаты; присутствие ортофосфорной кислоты H_3PO_4 отражается на точности определения.

2. Возможно определение мышьяка по выделению йода из калия мышьяковой кислотой:



Сернокислый раствор, получаемый по ходу подготовки для анализа в аппарате Марша, разводят в колбе с притертой пробкой, содержащая серной кислоты, прибавляют 4% раствора йода и спустя 20 минут титруют тиосульфатом. При этом предварительной реакцией с дифениламином нужно убедиться в том, что исследуемый раствор не содержит окислов азота.

3. Ряд методов количественного определения основан на изменении от мышьяковистого водорода цвета бумажек, пропитанных раствором хлорида или бромида ртути:



Такие определения удобны при весьма малых количествах мышьяка. Ряд небольших конических колб закрывают хорошими корковыми пробками с тонкими отводящими трубочками, в которые помещают совершенно одинаковые полоски фильтровальной бумаги, пропитанные раствором хлорида или, что чувствительнее, бромида ртути. В колбы помещают в одну—исследуемый раствор, в другую—дистиллированную воду в количестве, равном объему исследуемого раствора (для слепого опыта), в остальные—различные количества стандартного раствора, приготовленного из $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ и соответствующего сотым и тысячным долям миллиграмма мышьяка, и дополняют водой до объема испытываемого раствора. Затем во все колбы вносят равные количества серной кислоты и металлического цинка и 10% раствора хлорида олова в серной кислоте (1:3), вводят кусочки гигроскопической ваты, пропитанной раствором ацетата свинца и высушенной, затем закрывают пробками с трубочками, содержащими реактивные бумажки. Спустя час одновременно констатируют отсутствие изменения в цвете бумажки в слепом опыте и сравнивают изме-

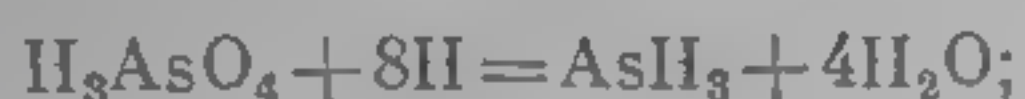
¹ При щелочной реакции осаждение магнезиальной смесью может привести к средней соли $Mg_3(AsO_4)_2$, которая уже не дает $MgNH_4AsO_4$ или $Mg_2As_2O_7$ и этим изменяет вес.

нение в цвете бумажки в опыте с исследуемой жидкостью с бумажками в опытах со стандартными растворами. Приборы для подобных определений имеют различную конструкцию (нами описан простейший вид прибора), и результаты определений зависят от многих причин, чем объясняется необходимость каждому судебному химику при каждом анализе (если они производятся не одновременно) лично составлять стандартную шкалу.

Метод применим к количествам мышьяка 0,001—0,01 мг. При дробном определении мышьяка в биоматериале исследованию подвергаются 5—20 мл минерализата, полученного после разрушения серной и азотной кислотами. Удастся определить до 100% мышьяка в 100 г биоматериала.

4. На взаимодействии мышьяковистого водорода с хлоридом ртути HgCl_2 основаны также методы количественного определения мышьяковистого водорода в воздухе.

5. Для дробного определения больших количеств мышьяка порядка 0,5—20 мг удобно использовать метод арсенометрического определения, основанный на реакциях:



Для определения $1/4$ — $1/10$ часть минерализата (после разрушения серной и азотной кислотами) смешивают с 1—2 мл раствора хлорида олова SnCl_2 и 10—15 мл 20% серной кислоты и помещают в воронку аппарата Марша. Колбу Марша, содержащую 15 г предварительно купрированного цинка, последовательно соединяют с 4 уловителями, в каждом из которых помещен 0,01 н. раствор нитрата серебра: в первом—50 мл, во втором и третьем по 25 мл и в четвертом—10 мл. Раствор нитрата серебра во всех уловителях соответственно подщелачивают 20, 10, 10 и 5 каплями концентрированного водного раствора аммиака.

Когда прибор собран, из воронки в колбу начинают осторожно в течение 3—4 часов спускать исследуемый раствор, не допуская выхода газа из воронки. Через 30—40 минут после того, как весь исследуемый раствор будет спущен в реакционную колбу, последнюю заполняют через воронку водой до краев для вытеснения оставшегося в ней газа, а затем еще через 15—20 минут, когда закончится поглощение газа раствором нитрата серебра, части прибора разъединяют. Содержимое уловителей соединяют вместе и фильтруют¹. Если фильтрат получается мутным, то его фильтруют снова через тот же фильтр до тех пор, пока не будет получаться прозрачный фильтрат.

Полученный фильтрат затем нейтрализуют по лакмусу концентрированной азотной кислотой, а затем вводят избыток ее до 10% содержания в жидкости. Азотнокислый раствор титруют 0,01 н. роданидом аммония до появления розового окрашивания при индикаторе—железоаммиачных квасцах. Ошибка метода на водных растворах около 2%. Метод позволяет определять до 82% содержащегося в биоматериале мышьяка. Диапазон определения 0,5—10 мг.

Расчет производится по уравнению:

$$x = \frac{(aK_1 - bK_2) \cdot 0,125 \cdot c \cdot 100}{v_1 \cdot n},$$

где x —количество мышьяка в миллиграммах, a —количество миллилит-

¹ Если в последних 2—3 уловителях потемнения не наблюдается, то содержимое последних двух отбрасывают.

ров 0,01 н. раствора нитрата серебра, K_1 —поправка к 0,01 н. раствора нитрата серебра, K_2 —поправка к 0,01 н. раствора роданида аммония, b —количество миллилитров 0,01 н. раствора роданида аммония, v_1 —объем жидкости после разрушения, взятый на исследование, в миллилитрах, v —общий объем жидкости после разрушения в миллилитрах, n —навеска биоматериала, взятая для исследования в граммах, 0,125—количество миллиграммов мышьяка, соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора нитрата серебра (А. Н. Крылова).

6. Метод, основанный на фиксации мышьяковистого водорода ватой, пропитанной 5% спиртовым раствором сулемы, с последующим йодометрическим определением мышьяка, предложен в 1950 г. А. А. Новиковой для малых количеств (0,5—5 мг) мышьяка в пробе. По отношению к биоматериалу метод не проверялся.

Токсикологическое значение соединений мышьяка. Соединения мышьяка на протяжении веков привлекали, да и сейчас продолжают привлекать внимание фармацевтов, судебных химиков и токсикологов. Недаром проф. А. В. Степанов, характеризуя мышьяк как яд, говорил: «Судебная химия делала на нем свои первые шаги». В руководствах по судебной химии мышьяку всегда уделялось большое внимание. При разработке методов минерализации критерием для их оценки всегда являлись возможно более полное обнаружение и определение мышьяка (и ртути). В настоящее время, несмотря на появление большого количества веществ, представляющих токсикологический и судебнохимический интерес, мышьяк с его соединениями не утратили своего значения. Причиной этому являются широчайшее применение различных препаратов мышьяка в народном хозяйстве и медицине, с одной стороны, и ядовитость всех препаратов мышьяка— с другой.

Особенно велико в настоящее время значение следующих препаратов мышьяка: As_2O_3 мышьяковистого ангидрида, трехокиси мышьяка, или белого мышьяка (*Acidum arsenicosum anhydricum*), применяемого в качестве инсектицида, в медицине, в качестве консерванта в сельском хозяйстве, в стекловарении, в кожевенной промышленности, для обесцвечивания стекол и т. д.; Na_3AsO_3 и $NaAsO_2$ —арсенит натрия, смеси натриевых солей орто- и мета-мышьяковистых кислот, применяемых в сельском хозяйстве в качестве инсектицидов (применяется для борьбы с саранчой, грызунами и другими вредными насекомыми и животными); $Ca(AsO_2)_2$ —арсенит кальция, кальциевой соли мета-мышьяковистой кислоты—применяется в борьбе с саранчой, малярийным комаром, полевыми мышами, сусликами и др.

Применяемый для тех же целей препарат Давыдова представляет собой смесь арсената кальция с тальком $Ca_3(AsO_4)_2$ и $CaHAsO_4$ —смеси основных кальциевых солей орто-мышьяковой кислоты, применяемых в качестве инсектицида; и арижской, или швейнфуртской, зелени $Cu(OCOCH_3)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$. Применяется в борьбе с вредителями сельскохозяйственных культур и личинками малярийного комара. Изумрудно-зеленая окраска внутренних органов трупов животных, пищевых продуктов и других вещественных доказательств неоднократно являлась наводящим указанием для исследования их на наличие мышьяка и меди.

В судебнохимической практике встречаются медицинские препараты мышьяка: фаулеров раствор мышьяка— (*Liquor arsenicalis Fowleri*), атоксил—арсенилат натрия (*Natrium arsenilicum*), миарсенол (*Myarsenolum*), арсенат натрия (*Natrium arsenicum*), новарсенол (*Novarsenolum*), осарсол (*Osarsolum*) и некоторые другие.

Представляет токсикологический интерес и газообразный мышьяковистый водород, который может быть причиной как производственных, так и бытовых отравлений¹.

До Великой Октябрьской социалистической революции соединения мышьяка нередко являлись орудиями преступления, что было связано с их повсеместной известностью, доступностью для широких слоев населения (применение для борьбы с мухами, тараканами, крысами), отсутствием запаха, сладковатым вкусом таких препаратов, как, например, мышьяковистый ангидрид. Сходство отравления мышьяком с течением некоторых тяжелых хронических заболеваний, особенно, когда небольшие дозы яда давались в течение длительного времени, приводило к тому, что многие преступления оставались нераскрытыми.

Социалистический строй создал предпосылки к полной ликвидации всякого рода отравлений с целью убийства. Причиной отравлений препаратами мышьяка в настоящее время могут быть неосторожное, небрежное или халатное отношение к хранению и применению препаратов мышьяка в народном хозяйстве, отсутствие разъяснительной работы об очень большой ядовитости их среди лиц, соприкасающихся с соединениями мышьяка, недостаточно четко поставленная техника безопасности и другие упущения. Не исключена возможность и медицинских отравлений.

Мышьяк обладает как местным действием на организм, так и общим. Местно он действует прижигающе, вызывая воспаление и омертвление. На некротизирующем действии мышьяка основано применение мышьяковистого ангидрида в зубоврачебной практике.

При введении токсических доз препаратов мышьяка внутрь он приводит к отравлению. Различают две основные формы отравления: желудочно-кишечную и нервную. Чаще наблюдается смешанная форма. При первой форме отравления появляется металлический вкус во рту, жжение в зеве, жажда, сильные боли в животе, неукротимая рвота, тяжелые поносы.

При нервной форме в период от нескольких дней до нескольких недель развивается типичный мышьяковый неврит с парестезией конечностей и языка, параличами, иногда довольно стойкими.

Из организма мышьяк выделяется мочой, желудочно-кишечным трактом, слюной, желчью, молоком. Через неповрежденную кожу мышьяк и его соли не всасываются.

Смертельная доза для неорганических препаратов мышьяка 0,05—0,1 г, однако иногда и большие дозы могут не привести к смерти. Отмечают как повышенную чувствительность по отношению к мышьяку со стороны некоторых людей, так и привыкание к нему. Мышьяк обладает способностью кумулироваться.

Если при остром отравлении он концентрируется в основном в желудочно-кишечном тракте и паренхиматозных органах, то при хроническом отравлении он накапливается преимущественно в костях и ороговевших тканях (волосы, ногти, кожа).

Патологоанатомическая картина при быстро протекающих отравлениях не характерна. При медленно текущих отравлениях отмечают жировое перерождение печени, почек, сердечной мышцы, местами кровоизлияния в серозных оболочках, жидкое (в виде рисового отвара) содержимое

¹ О. И. Глазова и А. И. Полянский. Судебно-медицинская экспертиза, 1931, № 15, стр. 32—44; И. И. Гихерман. Здравоохранение Белоруссии, 1956, № 1, стр. 59—60; Н. И. Орлов. Гигиена и санитария, 1943, № 56, стр. 32—36.

кишечника. Мышьяк хорошо сохраняется в биоматериале и может быть обнаружен в нем через много лет после смерти отравленного.

Большое значение придается количественному определению мышьяка в органах, так как это вещество относится к числу чрезвычайно распространенных в природе элементов. Он содержится в почвах и воде, что приходится всегда учитывать при судебнохимических исследованиях эксгумированных трупов, требуя присылки вместе с органами на судебнохимическое исследование земли, находящейся над гробом и под гробом в том месте кладбища, где был похоронен труп исследуемого.

Содержание мышьяка в серной кислоте может привести к попаданию его в патоку и другие пищевые продукты. К тому же ведет иногда значительное содержание мышьяка в животных и растительных продуктах, например сырых плодах и овощах. Количество мышьяка, принимаемое человеком с пищей, в зависимости от состава ее колеблется и может достигать 1 мг в сутки. По данным Войнара, количество мышьяка в органах человека колеблется в пределах 0,008—0,020 мг на 100 г сырого органа, а содержание мышьяка в коже и волосах достигает 600 мг на 100 г сырого вещества. В силу этого количественное определение мышьяка приобретает большое значение.

На основании результатов качественного и количественного судебнохимического исследования в сочетании с обстоятельствами дела, результатами клинических наблюдений, судебномедицинского исследования и т. п. судебномедицинский эксперт и судебноследственные органы могут в ряде случаев решить вопрос о том, был ли найденный мышьяк введен в организм в качестве яда или он являлся естественной составной частью исследуемого объекта. В большом количестве случаев результаты судебнохимического исследования помогают решить вопрос, в какой форме или каким путем попал мышьяк в объект исследования. Примерами этому могут служить следующие.

а) Одновременное обнаружение в объекте исследования мышьяка и меди при отравлениях препаратами, подобными швейнфуртской зелени.

б) Одновременное нахождение мышьяка в органах эксгумированного трупа и в земле кладбища или, наоборот, нахождение мышьяка в органах трупа и ненахождение его в земле кладбища. Для исследования на растворимые и, следовательно, способные проникнуть в труп соединения мышьяка из земли, находящейся вокруг гроба, 200—500 г земли последовательно извлекают водой, водным раствором аммиака и соляной кислотой. Вытяжки выпаривают, подвергают минерализации и исследуют на мышьяк качественно и количественно.

в) Одновременное обнаружение мышьяка после минерализации, например, мочи и получение азокрасителя при наличии в ней органических препаратов мышьяка. Для второй реакции 10 мл мочи подкисляют соляной кислотой, охлаждают до 0°, добавляют осторожно по каплям 4—5 капель 0,5% раствора нитрита натрия и наслаивают 5 мл 1% раствора резорцина — красное кольцо на границе слоев указывает на наличие группы NH_2 в исследуемом материале.

г) Обнаружение крупинок мышьяковистого ангидрида в объекте исследования. Крупишки мышьяковистого ангидрида трудно растворимы в воде, возгоняются, давая кристаллические возгоны (октаэдры), при нагревании с углем восстанавливаются до металлического мышьяка. Растворы крупинок в соляной кислоте дают желтый осадок трехсернистого мышьяка с сероводородом и другие качественные реакции на ион мышьяка.

§ 6. СУРЬМА, ЕЕ ОБНАРУЖЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

При изолировании сурьмы смесью серной и азотной кислот по общему ходу судебнохимического анализа, по данным А. Н. Крыловой, определяется 77—100% ее. Границей обнаружения является 1 мг. Основные потери сурьмы при общем ходе анализа связаны с переводом пентасернистой сурьмы в $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ и NaSbO_3 . Сократив количество операций по обработке Sb_2S_5 , А. Н. Крыловой удалось снизить потери Sb^{3+} до 0, а Sb^{5+} —до 3—5%.

Для изолирования соединений сурьмы из объектов, содержащих сравнительно небольшие количества органических веществ, как, например, каучуковые товары, сточные воды (после предварительного их подщелачивания содой и выпаривания досуха), водные, солянокислые и уксуснокислые извлечения из тканей при решении вопросов о возможном наличии в них растворимых соединений сурьмы (протрава), кусочки тканей со следами выстрела и т. п., возможно непосредственное сплавление этих объектов с содой и натривой селитрой.

Извлечение растворимых соединений сурьмы из эмали посуды производится так же, как это описано при исследовании луженой посуды (см. стр. 293).

При изолировании сурьмы из воздуха производятся в пыльных помещениях воздух протягивают через аллонжи со стеклянной ватой—«шерстью» (Sb и соединения ее— Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , SbCl_3 , Sb_2S_5 —находятся в воздухе в виде аэрозолей), а затем сурьму с помощью соляной кислоты переводят в раствор.

Качественное обнаружение сурьмы 1. Несколько капель исследуемого раствора (стр. 308) помещают на крышку от платинового тигля¹. В раствор вносят небольшой кусочек металлического цинка так, чтобы он соприкасался с платиной—при наличии в исследуемом растворе сурьмы на платине образуется черное пятно, обусловленное выделением металлической сурьмы (при олове пятно серого цвета). По окончании реакции цинк вынимают; раствор, содержащий соль цинка, сливают, черное пятно, в случае его образования, 2—3 раза промывают (декантацией) несколькими каплями дистиллированной воды и обрабатывают 1—2 каплями концентрированной соляной кислоты (в случае надобности даже нагревают)—налет металлической сурьмы в отличие от металлического олова при этом сохраняется (пятно, обусловленное выделившимся оловом, исчезает—растворяется).

Чувствительность реакции—0,05 мг. При наличии Cu^{2+} реакция не надежна—образуется красное или красно-бурое пятно металлической меди, которое медленно растворяется в результате окисления соляной кислотой и быстро—азотной. В качестве поверочных реакций в этом случае могут служить синее окрашивание при добавлении раствора аммиака до сильно щелочной реакции и красное окрашивание или красный осадок при действии на остаток по выпаривании нитрата меди раствора ферроцианида калия.

2. Опыт повторяют, взяв на этот раз для получения гальванической пары вместо цинка кусочек олова, не содержащего свинец и платину. При наличии в растворе сурьмы и в этом случае появляется черное пятно. При наличии же олова серого пятна, естественно, не получится.

3. К нескольким каплям полученного солянокислого раствора добавляют равный объем воды и несколько капель сероводородной воды—

¹ При отсутствии платиновой пластинки можно употребить серебряную пластинку или даже серебряную монету.

при сурьме наблюдается появление оранжевого осадка сульфида сурьмы, растворимого в концентрированной соляной кислоте, а после ее нейтрализации—и в многосернистом аммонии.

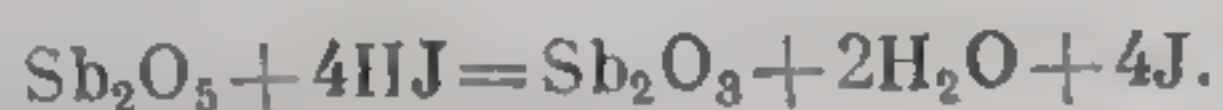
4. Каплю солянокислого раствора, полученного обработкой пятна металлической сурьмы концентрированной соляной кислотой, помещают на предметное стекло и вносят в нее 1—2 кристалла хлорида цезия—образуется характерный кристаллический осадок в виде шестисторонних табличек и шестилучевых звезд красно-оранжевого цвета. Открываемый минимум (по И. М. Коренману) 0,1 γ Sb^{3+} при предельном разбавлении 1:10 000. По отношению к объектам судебнохимического исследования реакция проверена А. Н. Крыловой.

Количественное определение сурьмы. Для судебнохимической практики рекомендовано несколько методов количественного определения сурьмы.

1. При больших количествах сурьмы возможно весовое определение ее в виде Sb_2O_4 , для чего полученную после сплавления с содой и натриевой селитрой натриевую соль метасурьмяной кислоты кипятят с разведенной азотной кислотой. Полученный осадок отфильтровывают и промывают до отрицательной реакции на NO_3 (реакция с раствором дифениламина в серной кислоте).

Осадок фильтруют через беззольный фильтр, высушивают, смачивают раствором нитрата аммония, снова высушивают, осторожно сжигают и в воздушной бане (тигель с фильтром при помощи асбестового кольца помещают в другой тигель большего размера) прокаливают до постоянного веса.

2. Объемное определение небольших количеств сурьмы основано на реакции:



Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом.

3. В 1956 г. для определения небольших количеств сурьмы в биоматериале А. Н. Крыловой¹ разработан быстрый и простой метод бромометрического определения сурьмы. Для этого определенное количество минерализата насыщают судебнохимически чистым сероводородом. Осадок сульфида на другой день отфильтровывают, фильтр с осадком помещают в колбу Кьельдаля. Туда же вносят 15 мл концентрированной серной кислоты и 1—2 г сульфида натрия. Колбу с содержимым нагревают до полного просветления жидкости. Последнюю по охлаждении разбавляют дистиллированной водой, смешивают с 10 мл концентрированной соляной кислоты и доводят до объема 80—100 мл. Жидкость затем нагревают до 60—80° и титруют 0,01 н. раствором бромата калия $KBrO_3$ при индикаторе метиловом красном до обесцвечивания.

Ошибка метода составляет 0—4%.

4. Малые количества сурьмы в воздухе производственных предприятий определяются колориметрически: по окраске Sb_2S_3 , или по желтой окраске комплекса $SbCl_3$ с KJ и пиридином.

Токсикологическое значение соединений сурьмы. Исследование на наличие сурьмы при полном судебнохимическом анализе относится к числу обязательных, что обусловлено применением ее соединений в медицине и промышленности, с одной стороны, и ядовитостью препаратов сурьмы—с другой. В промышленности различные препараты сурьмы: $SbO(C_4H_4O_5K) \cdot 0,5H_2O$ (тартрат сурьмы), Sb_2O_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , $SbCl_3$ применяются в изготовлении эмалированной

¹ Описание принадлежит А. Н. Крыловой.

посуды, гончарных изделий, стекла, текстильных и резиновых предметов, огнеупорных тканей, брезента и в других отраслях. Ряд препаратов сурьмы, как, например, тартрат антимонилкалия (*Stibic-Kalium tartaricum*), пентисернистая сурьма (*Stibium sulfuratum auranticum*), сурьмин, стибенил, неостибозан, солюсурьмин и др., применяются в медицине, в частности для лечения тропических болезней. В литературе описаны случайные, медицинские, пищевые, производственные и даже умышленные отравления препаратами сурьмы.

Клиническая картина отравления сурьмой напоминает таковую для соединений мышьяка. Смертельная доза тартрата антимонилкалия для человека при введении через желудочно-кишечный тракт составляет 150 мг.

При патологоанатомическом исследовании отмечают гиперемии в легких, расстройство кровообращения, кровоизлияния в легких и органах желудочно-кишечного тракта. Опытами на животных установлено, что сурьма может накапливаться в почках и главным образом — в печени. По данным А. О. Войнара, в органах человека и млекопитающих сурьма как естественно содержащийся элемент не была обнаружена.

§ 7. ОЛОВО, ЕГО ОБНАРУЖЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

По систематическому ходу анализа после разрушения биоматериала смесью серной и азотной кислот, согласно исследованиям А. Ф. Рубцова, возможно обнаружение и определение олова в пределах 0,5—1 мг. В ряде случаев этой методикой автору удавалось определить олово, находящееся в биоматериале в качестве естественно содержащейся части.

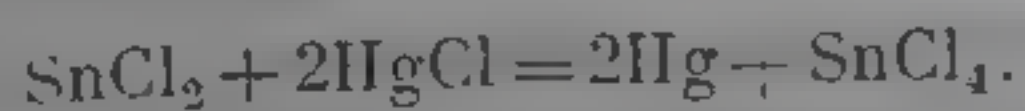
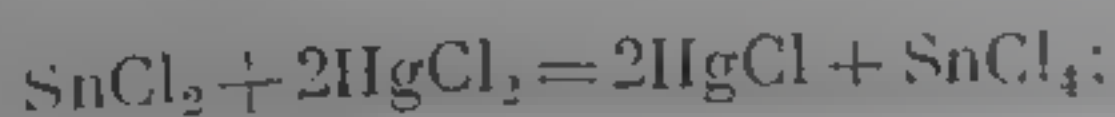
Метод минерализации серной и азотной кислотами очень удобен при исследовании консервов на наличие олова, так как свинец при этом отделяется от олова уже в процессе минерализации.

В процессе проведения исследования по систематическому ходу анализа происходят значительные потери олова, достигающие 28—65%. Основные потери его наблюдаются в процессах обработки сульфида металла до его натриевого производного.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е о л о в а. 1. Несколько капель исследуемого солянокислого раствора помещают на крышку от платинового тигля и вносят туда же один или несколько кусочков металлического цинка — при наличии олова образуется серое пятно металлического олова. Частично, а иногда и полностью, металлическое олово осаждается не на чашке, а на цинке. По окончании реакции цинк удаляют — пятно тогда растворяется. В присутствии сурьмы обнаружить олово этой реакцией невозможно. Получению серого палета металлического олова мешает также медь.

2. Если при проведении реакции металлический цинк заменить металлическим оловом, то ни на платине, ни на олове палета не образуется.

3. а) Солянокислый раствор, полученный путем обработки серого пятна соляной кислотой, переносят на часовое стекло и смешивают с раствором сулемы — выделяется белый осадок, медленно переходящий в серый:



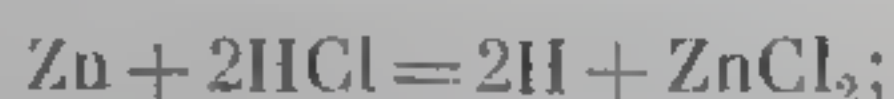
Этой реакцией удастся обнаружить 0,025 мг Sn^{2+} .

б) Проведение этой реакции в капельной модификации позволяет в несколько раз повысить ее чувствительность. Полоску фильтровальной бумаги пропитывают раствором сулемы, затем на нее наносят каплю исследу-

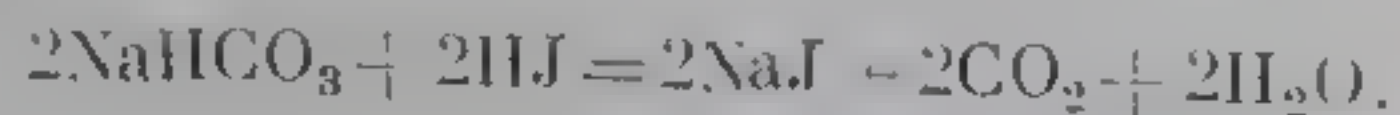
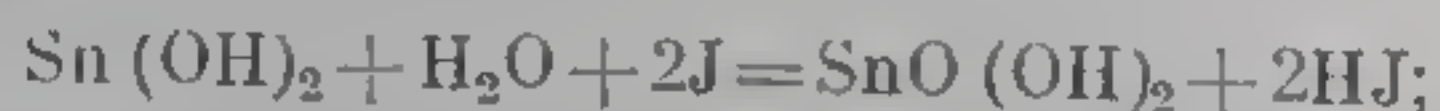
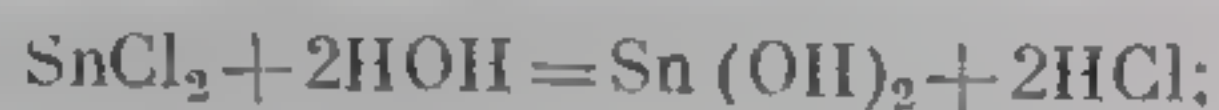
дуемого раствора и каплю аммония. В зависимости от количества Sn^{2+} наблюдается появление черного или бурого пятна. Чувствительность реакции 0,6 γ при предельной концентрации 1 : 83 000¹. Sb^{3+} реакция не мешает.

4. Несколько капель исследуемого раствора выпаривают, окисляют бромной водой и снова выпаривают. Остаток растворяют в концентрированной соляной кислоте, вносят в него небольшие кристаллы хлористого рубидия и йодида калия — через некоторое время препарат рассматривают микроскопически. При взаимодействии Sn^{4+} с RbCl образуются характерные кристаллы хлоростанната рубидия Rb_2SnCl_6 в виде октаэдров. Чувствительность реакции 0,1 γ . Присутствие других элементов, не осаждаемых соляной кислотой, влияния на реакцию не оказывает. В присутствии сурьмы сначала выпадают кристаллы хлоростанната, а затем гексагональные пластинки двойной соли сурьмы. Реакция рекомендована для введения в практику судебнохимического анализа А. Ф. Рубцовым.

Количественное определение олова. Для количественного определения олова при судебнохимических исследованиях проф. А. В. Степанов рекомендует: 1) весовое определение его в виде оловянного ангидрида SnO_2 ; 2) объемное определение, для чего полученное по ходу анализа четырехвалентное олово восстанавливают до двухвалентного:



Затем добавляют избыток раствора бикарбоната натрия и титруют 0,1 н. или 0,01 н. раствором йода (индикатор — крахмальный клейстер):



Титрование рекомендуется производить в токе угольного ангидрида.

Токсикологическое значение олова. По вопросу о ядовитости соединений олова существуют разноречивые мнения. Одни авторы (Орфила) говорят о высокой токсичности растворимых солей олова, другие на основании опытов на животных это отрицают (А. А. Мамонтова²). Умышленных отравлений солями олова в литературе не описано.

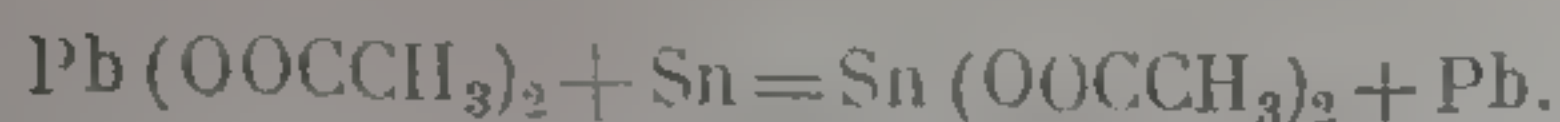
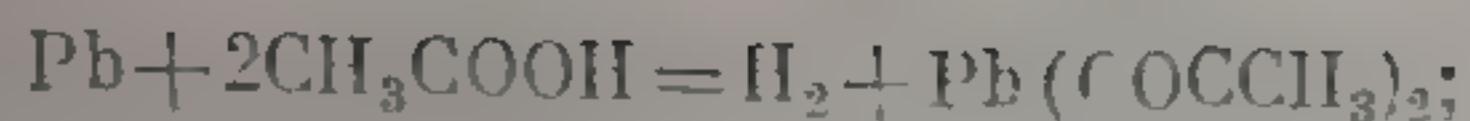
Олово широко распространенный элемент. Оно обнаружено в органах и тканях животных и человека. В органах, тканях и выделениях человека его содержание колеблется в пределах 0,01 — 0,08 мг на 100 г органов. С пищей растительного и животного происхождения человек получает ежедневно около 17 мг олова. Большое количество олова может поступать в человеческий организм из различных консервов. В нашей стране допускается содержание олова в различных консервах до 200 мг на 1 кг продукта, а в сгущенном молоке — до 100 мг на 1 кг продукта.

Олово поступает в консервы из жестяных банок, луженных оловом. Установлено, что чистое олово, содержащее не более 1% свинца, в раствор не переходит, но при большем содержании свинца в продукт начинают поступать и олово, и свинец. Схему растворения этих металлов, если взять в качестве примера действие уксусной кислоты, можно представить себе

¹ Ф. Файгель. Капельный анализ, 1933, стр. 145.

² А. А. Мамонтова, Вопросы питания, 1940, № 6, стр. 13—20.

следующим образом:



Олово, введенное в организм, накапливается в основном в печени, почках, селезенке, а выделяется кишечником и в значительно меньших количествах — почками.

При остром отравлении солями олова отмечают изменения в центральной нервной системе, печени, сердечной мышце, как и при отравлениях солями других тяжелых металлов. При хроническом отравлении солями олова патологоанатомических изменений не отмечают.

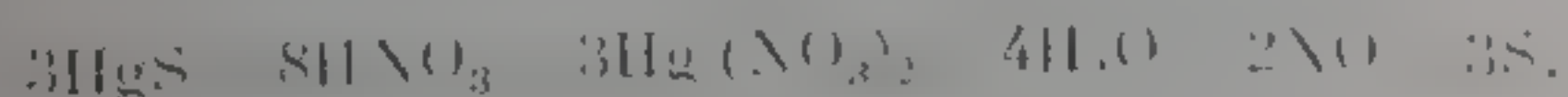
III. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАДКА СУЛЬФИДОВ КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ (ОСАДКА III)

Большин или меньший токсикологический интерес из катионов IV аналитической группы представляют Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} и описанный нами ранее Pb^{2+} .

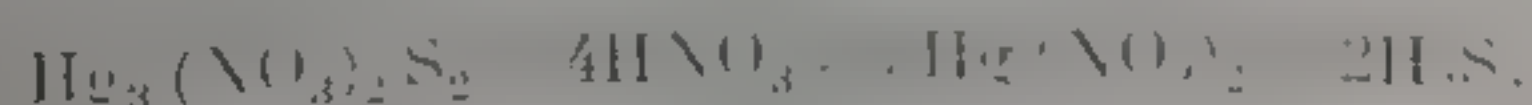
РАЗДЕЛЕНИЕ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ ПО СИСТЕМАТИЧЕСКОМУ ХОДУ АНАЛИЗА¹

Черный или серый (от избытка серы) осадок, оставшийся после обработки сульфидов смесью растворов аммиака и многосернистого аммония, тщательно промывают дистиллированной водой, переносят вместе с фильтром в высокий стакан и обрабатывают на фильтре нагретой судебно-химически чистой (не содержащей свободного хлора и окислов азота) 2 н. азотной кислотой. При этом сульфиды меди, кадмия, висмута и серебра растворяются. Нерастворимый в разбавленной азотной кислоте сульфид ртути вместе с неуспевшей окислиться серой в этих условиях остается нерастворенным.

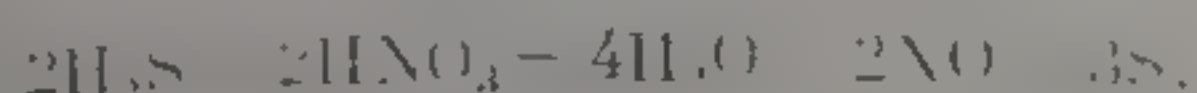
Врать для обработки осадка сульфидов концентрированную азотную кислоту нельзя во избежание потерь ртути. В концентрированной азотной кислоте при продолжительном нагревании сульфид ртути растворяется, особенно при тех малых количествах ее, которыми располагает судебный химик:



Реакция идет через промежуточные продукты:



Образовавшийся при реакции сероводород далее окисляется азотной кислотой:



Раствор отфильтровывают, а фильтр обрабатывают в стакане 1—2 раза нагретым раствором 2 н. азотной кислоты. При растворении сульфидов наблюдается выделение NO и S , например,



¹ Схему исследования см. на стр. 374

Удаляющиеся газы, разбрызгивая жидкость, могут привести к потерям некоторого количества солей металлов и исказить результаты, особенно количественного анализа. Из этих соображений операцию обработки сульфидов азотной кислотой ведут в высоком стакане.

Осадок (V), полученный после обработки сульфидов катионов IV аналитической группы, может содержать сероводород и серу. Последний, особенно при следах сульфида ртути, маскирует его окраску. Поэтому, как бы мал осадок ни был и как бы ни казался он серым вместо черного, исследование его совершенно обязательно. Для растворения сульфида ртути осадок прямо на фильтре обрабатывают возможно малым количеством соляной кислоты с добавлением нескольких кристаллов бертолетовой соли. Волокна фильтра отжимают, промывают несколько раз небольшими количествами соляной кислоты и промывные воды присоединяют к основной жидкости. Солянокислый раствор очень осторожно, учитывая летучесть сулемы с водяным паром, выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют в небольшом количестве горячей дистиллированной воды и исследуют на Hg^{2+} .

Фильтрат V после разрушения серной и азотной кислотами, который может содержать Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} и Ag^+ в виде нитратов, исследуют в отдельной пробе, для чего несколько капель на часовом стекле смешивают с разведенной соляной кислотой: при наличии серебра образуется белый осадок или белая муть хлорида серебра. Тогда фильтрат осаждают разведенной соляной кислотой, отфильтровывают хлорид серебра и с ним поступают, как было указано при описании обработки осадка от разрушения соляной кислотой и бертолетовой солью.

Фильтрат от осаждения серебра (фильтрат VI), а при отсутствии его—первоначальный азотнокислый раствор—выпаривают на водяной бане досуха до полного удаления кислоты. Остаток обрабатывают водой—появление муты или осадка возможно при наличии висмута.

В этом случае всю жидкость обрабатывают водным аммиаком, отфильтровывают полученный осадок, промывают его, растворяют при помощи возможно малого количества соляной кислоты и раствор испытывают на Bi^{3+} .

Фильтрат при осаждении водным аммиаком при наличии меди имеет синюю окраску. Окраску наблюдают, поместив раствор в белый фарфоровый тигель или чашку. Если раствор бесцветен, его упаривают до объема 0,5—1 мл. Затем с раствором проводят дальнейшие реакции на Cu^{2+} .

Для испытания на Cd^{2+} к части раствора, имеющего синий цвет, прибавляют избыток цианида калия, переводящего Cu^{2+} в комплексное состояние и насыщают сероводородом—появление желтого осадка возможно при наличии Cd^{2+} .

§ 8. РТУТЬ, ЕЕ ОБНАРУЖЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Едва ли не самым сложным и самым трудоемким вопросом судебно-химического исследования на «металлические яды» является исследование на наличие ртути или, точнее, малых количеств ртути. Трудности судебно-химического исследования на наличие ртути связаны прежде всего со значительными потерями ее как в процессе разрушения вследствие летучести всех соединений ртути, так и в процессе дальнейшего изолирования Hg^{2+} из минерализата.

В практике судебнохимического анализа применяются:

1) изолирование, обнаружение и определение Hg^{2+} после минерализации биоматериала по систематическому ходу анализа; 2) изолирование,

обнаружение и определение Hg^{2+} после минерализации дробными методами.

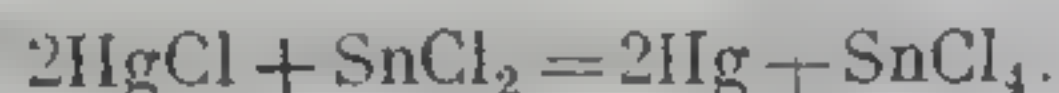
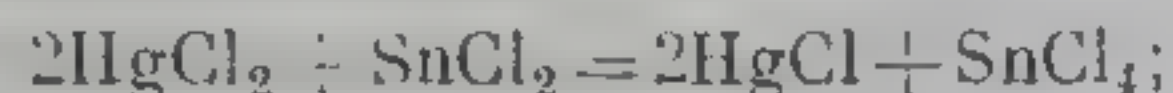
После обработки биоматериала хлором в момент выделения с дальнейшим систематическим ходом анализа определяется 1 мг Hg^{2+} , содержащейся в объекте исследования. Потери Hg^{2+} при этом доходят до 94—99% ее.

Качественное обнаружение Hg^{2+} после изолирования по систематическому ходу анализа.

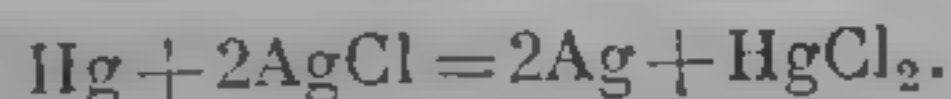
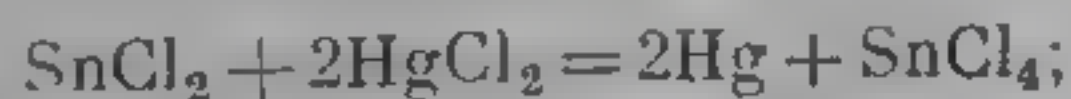
Раствор, полученный после обработки осадка сульфида ртути, испытывают качественными реакциями.

1. Каплю исследуемого раствора наносят на тщательно вычищенную от окислов пластинку из латуни или меди. При наличии Hg^{2+} через 10—20 минут на пластинке удастся наблюдать серое пятно, которое при растирании кусочком фильтровальной бумаги становится серебристо-блестящим. Чувствительность реакции характеризуется открываемым минимумом — 50 μ в капле при разбавлении 1 : 1000.

2. Одну или несколько капель исследуемого раствора смешивают на часовом стекле с несколькими каплями свежеприготовленного раствора SnCl_2^1 , выпадает белый осадок (хлорида закисной ртути HgCl), который постепенно сереет при стоянии вследствие выделения металлической ртути:



Н. А. Тананаевым был предложен новый способ выполнения этой реакции. К раствору нитрата серебра добавляют 10% свежеприготовленного раствора SnCl_2 в концентрированной соляной кислоте до растворения образовавшегося вначале осадка хлорида серебра. К 0,1 мл реактива осторожно добавляют 0,1 мл исследуемого раствора, а через 5—10 минут жидкости перемешивают — при наличии Hg^{2+} появляется серая взвесь, интенсивность которой зависит от количества Hg^{2+} в растворе. В данном случае идет сопряженное восстановление Ag^+ и Hg^{2+} .



Чувствительность реакции и скорость ее увеличиваются в 4 раза и составляют 0,5 μ при предельном разбавлении 1 : 200 000. Производить наблюдение после длительного промежутка времени (2—3 часа) не рекомендуется, так как продукт реакции начинает сереть через такие длительные промежутки времени и в отсутствие Hg^{2+} .

3. На фильтровальную бумагу (беззольный фильтр «Белая лента») наносят каплю взвеси CuI (Н. А. Павловская)^{2,3}, а через 3—4 минуты на это же место — каплю исследуемого раствора — при наличии ртути появляется красное или розово-оранжевое окрашивание. Чувствительность реакции 0,25 μ при предельном разбавлении 1 : 200 000. Реакция может быть использована в качестве дробной. Ионы Zn^{2+} , Cu^{2+} , AsO_4^{3-} , Sn^{4+} , SbO_4^{3-} в отношении к Hg^{2+} как 100 : 1 на исход реакции влияния не

¹ Для удаления образующейся при растворении хлорокиси олова SnCl(OH) добавляют соляной кислоты. Удобно применить 10% раствор SnCl_2 в концентрированной соляной кислоте.

² Приготовление реактива: 5,3 г йодида калия растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. К полученному раствору добавляют 40 мл 10% раствора сульфата меди. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают дистиллированной водой до полного обесцвечивания промывных вод. Фильтр прокалывают и осадок смывают в колбу и смешивают с водой до объема 50 мл.

³ Н. А. Павловская. Аптечное дело, 1954, № 5, стр. 24—27.

оказывают. Ag^+ и Bi^{3+} в отношении 10 : 1 снижают чувствительность реакции, Fe^{3+} в разбавлении 1 : 10 000 почти не снижает чувствительность. Реакция при отношении его к ртути как 100 : 1. Реакция может быть выполнена в 20—30% серной кислоте.

4. В исследуемый раствор, помещенный в банку с притертой пробкой, бросают несколько медных или латунных спиралей, приготовленных из возможно более тонкой проволоки. Спустя сутки спирали вынимают, промывают сначала дистиллированной водой, затем спиртом и, наконец, эфиром. По испарении эфира спирали помещают в запаянную с одного конца узенькую пробирку длиной 16—18 см, диаметр которой немного превышает диаметр спирали, так чтобы спираль свободно вынималась из пробирки. В пробирку заранее помещают небольшой кристаллик йода и в том месте где находятся спирали, осторожно нагревают и накаливают при помощи микрогорелки, вращая пробирку. Вынув спирали пробирку обертывают

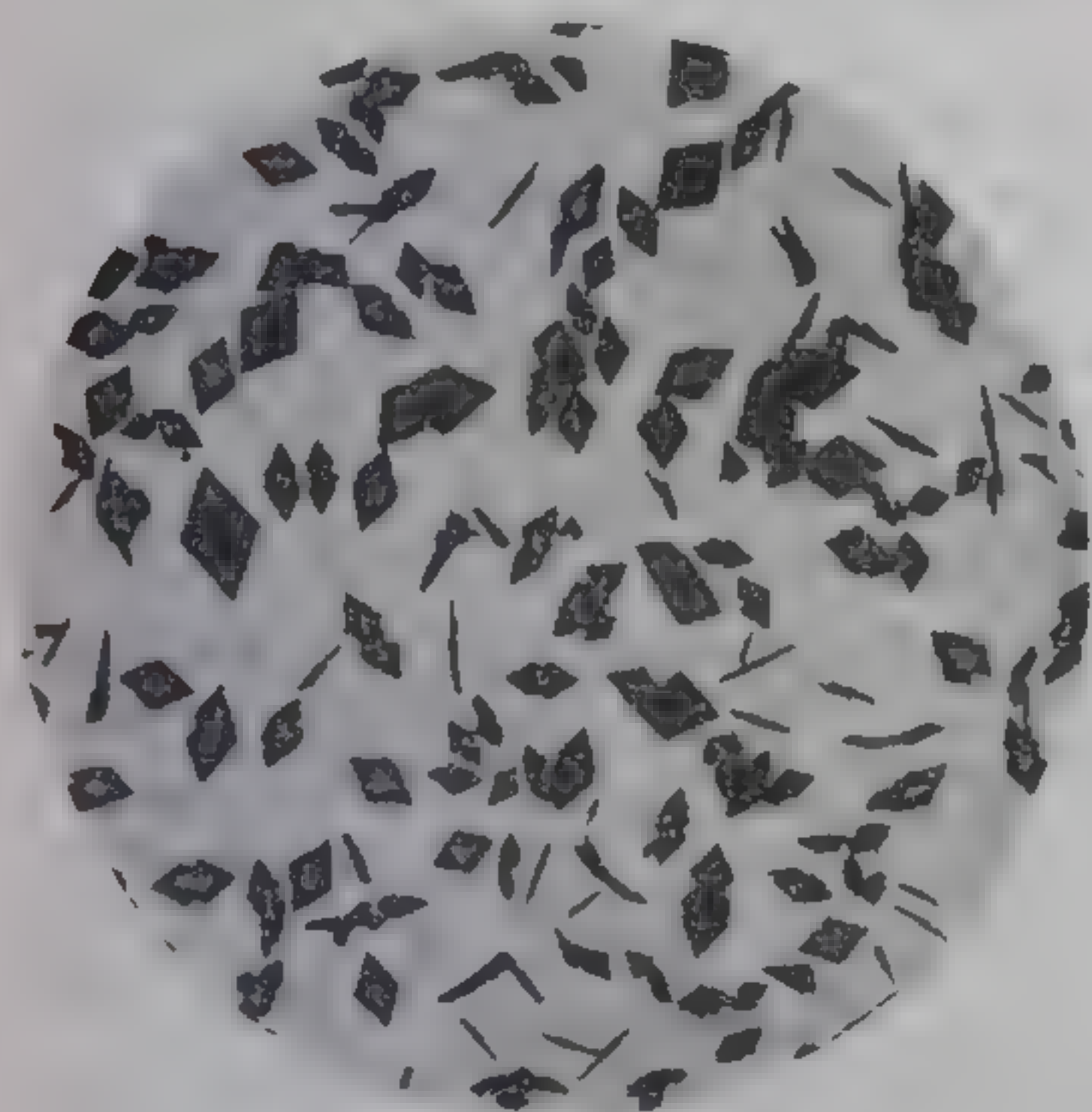


Рис. 57. Кристаллы двуйодистой ртути.

узкой полоской фильтровальной бумаги, слегка смоченной водой для охлаждения возгоняющейся йодной ртути в случае ее наличия. При этом в охлажденной части пробирки получается красное или желтое кольцо йодида окисной ртути. Затем осторожно вынимают первую спираль, повторяют операцию со второй спиралью, с третьей и т. д. При получении желтого кольца на него действуют парами йода, вынув спирали и осторожно нагревая кристаллик йода на дне пробирки, не допуская быстрой возгонки всего йода.

Полученное красное кольцо йодида окисной ртути дает возможность судить о количестве ртути и тем подготовить выбор метода количественного определения. Более того, красное кольцо йодида окисной ртути может быть в дальнейшем использовано для количественного определения ртути. При микроскопическом исследовании возгона наблюдаются характерные кристаллы красного йодида окисной ртути в виде ромбических пластинок красного, реже желтого цвета (рис. 57).

Если по окончании реакции сохранились остатки йода, их вынимают и пробирку осторожно запаивают и сохраняют в темном месте в качестве вещественного доказательства.

Количественное определение Hg^{2+} . 1. При больших количествах ртути возможно весовое определение ее в виде сульфида ртути HgS . Определенную часть раствора, содержащую Hg^{2+} , насыщают сероводородом. По отстаивании осадка его отфильтровывают, промывают. Фильтр помещают в стакан, обливают водой и обрабатывают концентрированной соляной кислотой с добавлением брома. Стакан покрывают часовым стеклом.

После этого раствор, разбавив водой, фильтруют, промывают как стакан, так и фильтр и бром сполна удаляют током угольного ангидрида. Раствор снова насыщают сероводородом и фильтруют, собирая осадок на в з в е ш е н н ы й фильтр или, что еще лучше, в тигель Гуча или тигель с пористым дном. Затем осадок промывают холодной водой и спиртом. Для удаления серы осадок обрабатывают сероуглеродом, который затем

удаляют, промывая остаток спиртом и эфиром, и по испарении эфира, фильтр с осадком или тигель сушат при 100° до постоянного веса.

При небольших количествах ртути из раствора при определенных условиях получается кольцо йодида окисной ртути, затем готовят эталоны — кольца йодида окисной ртути из 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1, 0,05 и т. д. миллиграмма при точно тех же условиях, как из испытуемого раствора, и сравнивают.

Об определении малых количеств ртути см. на стр. 330.

2. Д р о б н ы е м е т о д ы и з о л и р о в а н и я, о б н а р у ж е н и я и о п р е д е л е н и я р т у т и. Дробные методы обнаружения и определения Hg^{2+} применяются при судебнохимическом исследовании внутренних органов трупа, при исследовании крови и мочи, при анализе воздуха производственных предприятий. Дробное обнаружение Hg^{2+} как и систематический ход анализа, включает 2 основные операции: 1) изолирование Hg^{2+} из биоматериала; 2) изолирование его из минерализата.

При изолировании Hg^{2+} из минерализата операция осаждения сероводородом с последующим разделением катионов друг от друга (при систематическом ходе анализа) заменена другими методами. Изолированный из минерализата Hg^{2+} затем обнаруживается и определяется непосредственно теми или иными способами. Разработано и предложено для судебнохимических целей несколько методов дробного обнаружения и определения Hg^{2+} , один из которых прочно вошел в практику судебнохимического анализа (метод А. Ф. Рубцова), а второй (метод А. А. Васильевой) является перспективным для внедрения в нее.

Метод дробного обнаружения и определения Hg^{2+} (А. Ф. Рубцов)¹

В основу метода положена минерализация биоматериала тем или иным способом и извлечение Hg^{2+} из минерализата осаждением его на медную спираль. Впервые к трушному материалу после обработки его хлором в момент выделения метод был применен проф. А. В. Степановым. После детальной разработки (А. Ф. Рубцов) метод вошел в практику судебнохимических лабораторий. Исследование складывается из трех операций.

а) О с а ж д е н и е р т у т и н а м е д ь. В жидкость, полученную после разрушения органических веществ, полностью освобожденную от окислителя и имеющую резко кислую реакцию на лакмус, опускают восемь спиралей, приготовленных из медной проволоки и проверенных на отсутствие ртути. Длина каждой проволоки 10 см и диаметр 0,2 мм. Спустя 72 часа спирали извлекают, последовательно промывают дистиллированной водой, этиловым спиртом, эфиром и осторожно на пламени микрогорелки подвергают возгонке с дважды сублимированным кристаллическим йодом, независимо от того, произошло или нет внешне определяемое изменение цвета спиралей.

б) В о з г о н к а о с а ж д е н н о й р т у т и. Для возгонки ртути и перевода ее в йодид употребляют пробирки длиной 10—12 см и диаметром 0,5—0,6 см, предварительно тщательно очищенные и прокаленные в пламени спиртовой горелки. Пробирки такого диаметра дают возможность подвергать одновременно возгонке четыре спирали и после удаления обработанных спиралей — остальные четыре. Возгонку ртути нужно производить равномерным нагреванием пробирки в месте нахождения спиралей на слабом пламени спиртовой горелки — сначала над пламенем, затем, после исчезновения паров йода, в пламени горелки до слабого ка-

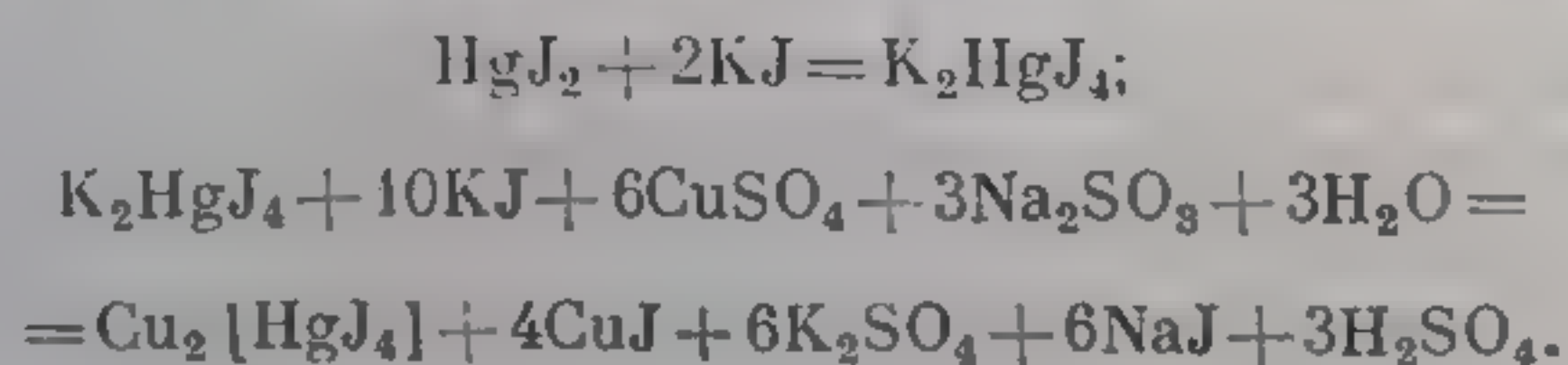
¹ Труды Государственного научно-исследовательского института судебной медицины. 1949, стр. 235—245.

ления. Для равномерного нагревания спиралей пробирку нужно осторожно вращать вокруг оси.

Для улучшения конденсации возгона йодида ртути, получения плотных колец и предотвращения возможных при нагревании потерь ртути пробирку на расстоянии 1—2 см от верхнего конца спиралей охлаждаются с помощью полоски фильтровальной бумаги, смоченной холодной водой. По окончании возгонки и охлаждения пробирки спирали удаляют, а в пробирку вносят вновь маленький кристаллик йода и производят очень осторожное нагревание до исчезновения паров йода. При этой операции желтая модификация йодида ртути полностью превращается в красную, что имеет важное значение для последующего количественного определения осажденной ртути.

в) **К а ч е с т в е н н о е и с с л е д о в а н и е в о з г о н а .** Полученный возгон йодида ртути первоначально исследуют невооруженным глазом, затем под микроскопом. **М а к р о с к о п и ч е с к а я к а р т и н а** может представлять собой, в зависимости от количества ртути, сплошное кольцо различной ширины и плотности или отдельные группы кристаллов. **М и к р о с к о п и ч е с к а я к а р т и н а** — одиночные кристаллы ромбической формы, красного цвета, различного размера или сrostки из отдельных кристаллов, расположенных в виде участков красного цвета; иногда одновременно с кристаллами красного цвета могут наблюдаться прямоугольные пластинки желтого цвета (см. рис. 57). Различие в форме и окраске кристаллов зависит от температуры, при которой производят возгонку ртути с кристаллическим йодом: чем выше температура, тем легче и тем в большем количестве образуются кристаллы желтого цвета. Нагреванием с кристалликом йода последние легко превращаются в модификацию красного цвета.

г) **К о л и ч е с т в е н н о е о п р е д е л е н и е р т у т и .** Методом, дающим возможность легко сочетать качественное обнаружение ртути по йодиду с количественным определением Hg^{2+} , является колориметрический метод Полежаева, перенесенный А. Ф. Рубцовым в судебнохимическую практику. Метод является специфичным и чувствительным (чувствительность 0,5 γ). В основу его положены следующие реакции:



Возгон йодида окисной ртути обрабатывают раствором йода 2 раза по 2 мл (поглотительный раствор). Растворы соединяют вместе и переносят в пробирку для колориметрирования, содержащую 3 мл составного раствора. Содержимое пробирок тотчас тщательно перемешивают многократным встряхиванием. Одновременно с колориметрируемой пробой готовят стандартную шкалу: в семь колориметрических пробирок, начиная со второй, вносятся из микробюретки соответственно: 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1 мл стандартного раствора.

1. **П о г л о т и т е л ь н ы й р а с т в о р** для количественных определений по этому способу готовят следующим образом: 2,5 г очищенного возгонкой кристаллического йода и 30 г йодида калия растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и объем раствора доводят до 1 л.

2. **С о с т а в н о й р а с т в о р**: в мерный цилиндр к одному объему раствора хлорида или сульфата меди (7 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или 10 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл H_2O) приливают два объема раствора сульфита натрия (примерно 2,5 н. раствор $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения образующегося осадка, к прозрачному раствору приливают полтора объема раствора бикарбоната натрия,

содержащего 8 г соли на 100 мл воды, и все снова перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения образующегося осадка. Готовый составной раствор тотчас же переливают в бюретку, из которой им и пользуются при анализе. Составной раствор готовят непосредственно перед анализом.

3. **Стандартный раствор** с содержанием 0,01 мг металлической ртути в 1 мл. Для этого растворяют 0,1353 г сулемы в небольшом объеме поглотительного раствора и им же доводят объем раствора до 1 л. Полученный раствор, содержащий 0,1 мг металлической ртути в 1 мл, разбавляют в 10 раз поглотительным раствором. Объем жидкости во всех пробирках доводят поглотительным раствором до 4 мл. В первую стандартную пробирку вливают 4 мл поглотительного раствора (слепой опыт). После этого в каждую пробирку поочередно и по возможности одновременно с пробами вносят по 3 мл составного раствора. Приготовленная таким образом шкала отвечает содержанию 1, 2, 4, 6, 8 и 10 γ ртути в пересчете на металлическую¹.

Пробу и стандартную шкалу сравнивают через 10 минут после их приготовления. Перед колориметрированием для перевода частично осевшего осадка во взвешенное состояние необходимо тщательно встряхнуть все пробирки.

Цвет колориметрируемых смесей зависит от количества ртути и раствор бывает окрашенным в цвета от слабого желтовато-розового до оранжевого.

Методом осаждения ртути на медь при исследовании внутренних органов трупов в количествах до 300 г, подвергнутых разрушению органических веществ, возможно обнаружить и определить 20 γ ртути. К числу достоинств описанного дробного метода обнаружения и определения Hg^{2+} при судебно-химическом исследовании биоматериала относится сравнительно высокая чувствительность его — 20 γ в 100 г биоматериала.

Недостатками метода являются: 1) применение изолирования Hg^{2+} из биоматериала обработкой хлором в момент выделения — метода устаревшего, обладающего целым рядом отрицательных качеств и почти неприменяемого для изолирования других токсикологически важных катионов при общем ходе судебно-химического анализа; 2) как показали исследования А. Ф. Рубцова, осаждение на медную спираль даже при описанных выше оптимальных условиях дает возможность выделить от 23 до 60% Hg^{2+} , содержащихся в жидкости, полученной после обработки биоматериала хлором в момент выделения; 3) длительность исследования на Hg^{2+} по описанному методу.

При исследовании минерализата, полученного при разрушении серной и азотной кислотами путем осаждения на медную спираль по описанному выше (Н. А. Павловская), удается определить всего 0,8—4% от общего содержания Hg^{2+} в минерализате. Граница обнаружения Hg^{2+} лежит в пределах 0,5 мг. Большие потери Hg^{2+} здесь (96—99,2%) могут быть объяснены как летучестью соединений ртути и потерями ее в процессе разрушения, так и неполнотой осаждения Hg^{2+} на медные спирали.

Метод дробного обнаружения и определения Hg^{2+}
(Метод извлечения ртути Н. Г. Полежаева². К судебно-химическому материалу применен А. А. Васильевой и М. Д. Швайковой³)

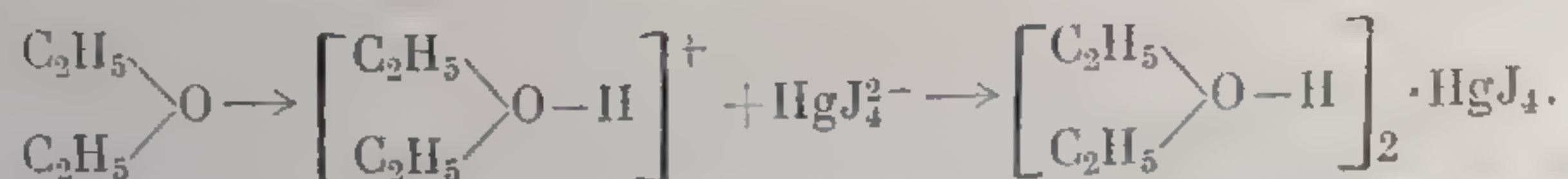
Как попытка сократить потери ртути за счет извлечения ее из минерализата, а частично и в процессе минерализации может рассматриваться следующий метод дробного обнаружения и определения Hg^{2+} .

¹ С успехом можно пользоваться шкалой, содержащей до 20 γ ртути.

² Гигиена и санитария, 1946, № 5, стр. 37—38.

³ Аптечное дело, 1953, № 1, стр. 46—49 и 1955, № 5, стр. 23—26.

В основу метода положены минерализация серной и азотной кислотами и извлечение Hg^{2+} из минерализата эфирным раствором йода или эфиром. Извлечение основано на образовании оксониевых соединений, близких растворителю по своей структуре и способных извлекаться эфиром.



Минерализат по удалении окислителя разбавляют водой до 25% содержания серной кислоты и четыре раза извлекают 0,1% раствором йода эфира по 40 мл каждый раз. Все йодэфирные извлечения соединяют вместе, промывают дистиллированной водой до нейтральной на лакмус реакции промывных вод и переносят в фарфоровую чашку. По удалении эфира (при комнатной температуре) остаток обрабатывают раствором йода в йодиде калия (поглотительный раствор) и количество ртути определяют по Н. Г. Полежаеву. Определяется 90% Hg^{2+} в водном растворе и всего 10% в минерализате после разрушения серной и азотной кислотами в открытой колбе. Границей обнаружения в этом случае является 250 μ содержащегося в 100 г биоматериала Hg^{2+} . Ведя минерализацию (менее 100 г органов) в колбе с обратным холодильником или поглощая пары и газы, образующиеся при минерализации биоматериала серной кислотой, удастся границу обнаружения Hg^{2+} довести до 100 μ , а количество определяемого Hg^{2+} до 10—40%. Количественное определение извлеченной эфирным раствором йода ртути производят по описанному выше (стр. 330).

Метод дробного обнаружения и определения Hg^{2+} (Н. А. Павловская)¹

В основе метода лежат минерализация серной и азотной кислотами и извлечение Hg^{2+} минерализата в виде $\text{Cu}_2(\text{HgJ}_4)$.

100 г тщательно измельченного материала подвергают минерализации с помощью серной и азотной кислот. Во избежание потерь ртути за счет улетучивания в горло колбы вносят тампон из 10 г стеклянной ваты. Когда закончится стадия разрушения форменных элементов, тампон заменяют новым из 5 г стеклянной ваты. Последний должен находиться в горле колбы до конца минерализации. Тампоны промывают в фарфоровой чашке дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод на лакмус и обесцвечивания стеклянной ваты. Промывные воды исследуют далее на наличие и определение содержания (метод является качественно-количественным) Hg^{2+} , как описано ниже.

В $\frac{1}{4}$ или $\frac{1}{10}$ часть минерализата, разбавленного водой в 8—10 раз до 20% содержания серной кислоты, вносят 5 мл взвеси CuJ_2^2 и все перемешивают. Образующуюся взвесь фильтруют через тигель или воронку с пористым дном (№ 2 или № 3). Осадок на фильтре промывают водой до нейтральной по лакмусу реакции, смывают с фильтра поглотительным раствором и определяют колориметрически по окраске $\text{Cu}_2(\text{HgJ}_4)$. Смывание производят небольшими порциями раствора йода в йодиде калия, что зависит от окраски осадка: при розово-оранжевом окрашивании употребляют 6—8 мл раствора, при почти полном отсутствии окраски — 4 мл.

Для полноты вымывания ртути после смывания через пористую пластинку пропускают еще 4 мл поглотительного раствора, который исследуют отдельно и результаты определения складывают. Результаты исследования промывных вод от стеклянной ваты также складываются. Метод позволяет определить 40—70% Hg^{2+} , находящихся в 100 г биоматериала.

¹ Аптечное дело, 1956, № 1, стр. 25—30.

² Приготовление взвеси CuJ_2 см. стр. 327.

Граница определения Hg^{2+} — 20 γ. На результатах реакции не отражается наличие в растворе Ag^+ , ClO_4^- , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , AsO_4^{3-} , SbO_4^{3-} , как 1000 : 1. Весь комплекс среды минерализата также по отношению к Hg^{2+} как 100 : 1. Fe^{3+} по отношению к Hg^{2+} не оказывает вредного влияния на степень экстрагирования ртути и ее определение.

С целью дробного обнаружения и определения Hg^{2+} в аналитической практике довольно широкое применение имеет экстрагирование ртути хлороформным раствором дитизона. В приложении к судебнохимическим анализам этот метод почти не изучен.

Метод дробного обнаружения и определения Hg^{2+} (А. А. Васильева)

А. А. Васильева¹, заменив полное разрушение частичным и применив для изолирования ртути из минерализата осаждение ее в виде $\text{Cu}_2[\text{HgJ}_4]$, разработала более чувствительный метод дробного обнаружения Hg^{2+} в биоматериале.

Методика заключается в следующем: 100 г тщательно измельченного биоматериала подвергают минерализации смесью серной и азотной кислот с водой в соотношении 1 : 1 : 1 до стадии разрушения форменных элементов, для чего колбу с объектом помещают на асбестовую сетку на расстоянии 5—6 см от пламени газовой горелки и нагревают до получения светло-желтой жидкости. Недоразрушенный жир отфильтровывают и промывают горячей дистиллированной водой. Фильтрат вместе с промывными водами собирают и разбавляют водой в 4—5 раз по отношению к первоначальной жидкости. Нейтрализуют 25% NH_4OH до 0,3 н. содержания кислоты. К полученной жидкости прибавляют 10 мл взвеси CuI , все это тщательно перемешивают, на другой день фильтруют через тигель с пористым дном, осадок тщательно промывают, как это описано выше (стр. 332), обрабатывают поглотительным раствором и далее определяют в нем Hg^{2+} колориметрически.

Метод позволяет определить 8—10 μ Hg^{2+} , содержащейся в 100 г биоматериала, что составляет 50—100% всего количества Hg^{2+} .

Сравнительные данные дробного определения небольших количеств Hg^{2+} в биоматериале упомянутыми 4 методами приведены в табл. 12.

Одним из методов изолирования ртути из воздуха производственных помещений является протягивание воздуха через сосуды, содержащие раствор йода в растворе йодида калия (поглотительный раствор) с дальнейшим обнаружением и определением Hg^{2+} в виде $Cu_2[HgJ_4]$.

Некоторые особенности представляют из себя и в отношении определения ртути в моче больных, отравленных солями ртути². К определенному количеству (500 мл, а еще лучше — суточной порции) нефилтрованной мочи, так как фильтрование может повести к удалению ртути с осадившим ее белком, прибавляют 2—5 мл свежего куриного белка и 0,5—1 г хлорида натрия. Жидкость размешивают стеклянной палочкой и помещают в водяную баню до тех пор, пока белок не свернется и нагревают на теплой водяной бане хлопьев. При щелочной и нейтральной реакции мочу осторожно подкисляют, прибавляя по каплям во время нагревания очень разведенной уксусной кислоты до слабо кислой реакции (во избежание образования при избытке кислоты растворимого альбумината), что способствует получению хорошо

¹ Описание принадлежит А. А. Васильевой.

² С. Л. Гинзбург предлагает для этой цели брать раствор яичного белка с физиологическим раствором 1 : 3 (Гигиена и санитария, 1948, № 8).

Сравнительная характеристика методов изолирования, обнаружения и определения ртути

№ п/п	Метод изолирования Hg^{2+}	Граница обнаружения Hg^{2+} в γ	Количество определяемой Hg^{2+} в %	Время изолирования в часах
1	Разрушение соляной кислотой и бертолетовой солью с извлечением на медь	20	20—30	110
2	Разрушение серной и азотной кислотами с извлечением на медь	500	2—3	79
3	Разрушение серной и азотной кислотами с извлечением йодэфиром	250	40	10
4	Разрушение серной и азотной кислотами с поглощением паров ртути серной кислотой и извлечением йодэфиром	100	10—40	25
5	Разрушение серной и азотной кислотами с применением стеклянной ваты и извлечением Hg^{2+} в виде $Cu_2[HgJ_4]$	20	40—70	10
6	Частичное разрушение серной и азотной кислотами с извлечением Hg^{2+} в виде $Cu[HgJ_4]$	8—10	40—100	

отделяющегося осадка. Осадок белка полностью адсорбирует соединения ртути из раствора.

Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают, собирают с фильтра стеклянной палочкой, помещают в стакан или банку с притертой пробкой, приливают 25—30 мл соляной кислоты (не содержащей свободного хлора) удельного веса 1,19, размешивают белок стеклянной палочкой и в смесь помещают несколько тонких спиралей из свежечищенной при помощи наждачной бумаги латунной проволоки. Смесь оставляют на сутки, по временам взбалтывая. Спустя сутки спирали вынимают, промывают водой, спиртом и эфиром. По испарении эфира спирали помещают в узкую сухую пробирку и палет ртути со спиралей возгоняют с йодом, как это описано при общем ходе обнаружения Hg^{2+} .

По другому способу ртуть осаждают медью и далее определяют по способу Н. Г. Полежаева в виде $Cu_2[HgJ_4]$.

По третьему способу¹ свернувшийся белок отфильтровывают через воронку с пористым дном, промывают 2—3 раза теплой водой, переносят в чашку или стакан и заливают 10 мл 0,8% раствора йодида калия. Тщательно перемешивают, через 15 минут фильтруют и ртуть в растворе определяют по методу Н. Г. Полежаева.

Токсикологическое значение соединений ртути. Металлическая ртуть, а также ее соли имеют широкое и разнообразное применение: в производстве люминесцентных, кварцевых и радиоламп, в изготовлении контрольно-измерительных приборов, ртутных выпрямителей, ртутных насосов. Широко применяется она при электролитическом способе получения хлора, при калибровании химической посуды, при извлечении золота и серебра из руд и для многих других це-

¹ Определение ртути в моче см. Е. Перегуд и Е. Кузьминская. Гигиена труда. Т. 14, стр. 71, 1936. В слюне: Лабораторная практика, 1937, № 5, стр. 36.

лей. Из солей ртути особо широкое применение имеет сулема HgCl_2 , несколько меньшее — нитрат ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, сульфид ртути HgS , каломель HgCl . В медицине применяются амидохлорная ртуть (*Hydrargyrum amidochloratum*) HgNH_2Cl , сулема (*Hydrargyrum bichloratum*) HgCl_2 , иодная ртуть (*Hydrargyrum bijodatum*) HgJ_2 , каломель (*Hydrargyrum chloratum mite*) HgCl , цианистая ртуть (*Hydrargyrum cyanatum*) $\text{Hg}(\text{CN})_2$, оксидцианистая ртуть (*Hydrargyrum oxycyanatum*) $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$, окись ртути (*Hydrargyrum oxydatum flavum*) HgO , желтая ртуть (*Hydrargyrum oxydatum flavum*) HgO , некоторые органические препараты ее, как меркурисалициловая кислота (*Hydrargyrum salicylicum*), меркузал (*Mercusalum*).

Сравнительно недавно вошли в народное хозяйство такие органические препараты ртути, как метилмеркуроксид $\text{CH}_3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{OH}$, метилмеркур-

йодид $\text{CH}_3 \cdot \text{HgJ}$, диметилртуть $\text{Hg} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, этилмеркурхлорид $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HgCl}$,

входящий в состав препарата «гранозан» или НИУИФ-2, этилмеркурфосфат $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg})\text{PO}_4$, входящий в состав препарата НИУИФ-1. Органические препараты ртути применяются в сельском хозяйстве в качестве инсектофунгицидов, для консервирования древесины, для предохранения альбуминовых и казеиновых клеев от плесневых грибков и т. д.

Широкое применение ртути и ее производных в разнообразных областях народного хозяйства делает возможным соприкосновение с ними довольно большого круга людей, а в связи с этим и возможности отравлений профессиональных, медицинских, бытовых в связи с ошибочными приемами соединений ртути внутрь, при вдыхании паров ртути или ее препаратов, при передозировках и т. п.

Характер и течение ртутных отравлений различны в зависимости от способа попадания ртути в организм. Ртутные пары, попадая в организм через органы дыхания, поражают прежде всего центральную нервную систему и в первую очередь — кору головного мозга. При отравлении солями ртути, принятыми через рот, в основном поражаются желудочно-кишечный тракт и почки, а также печень и слюнные железы, т. е. органы, через которые ртуть выделяется. Отравившийся солями ртути ощущает металлический вкус, жгучие боли в пищеводе и желудке, наблюдается рвота и кровавый понос. Смертельной дозой сулемы или других растворимых солей ртути при введении в желудок считают 0,2—0,3 г. При внутривенном введении эта доза в два раза меньше.

Органические препараты ртути по своей токсичности превосходят препараты неорганические. Симптомы отравления при действии органических препаратов ртути на организм не зависят от пути введения их и характеризуются острым поражением центральной нервной и сердечно-сосудистой систем.

Продолжительность ртутного отравления различна. Смерть от отравления препаратами ртути в первые сутки — явление редкое. Чаще она наступает через 5—10 суток и более. Из организма ртуть выводится мочой, калом и всеми железами организма: слюнными, потовыми, молочными и др. Выделение ртути идет медленно. Через 2 недели после введения ртутного препарата $\frac{1}{3}$ ртути остается в организме. Особенно долго задерживаются в организме, в частности в мозговой ткани, органические препараты ртути.

Ртуть способна откладываться в печени, почках, меньше — в других органах и тканях. Может быть обнаружена в человеческом организме и в норме. Наибольшие количества естественно содержащейся ртути обнаруживаются в почках, несколько меньше — в печени и других органах. В моче содержится до $10 \gamma \text{ Hg}^{2+}$ на 100 мл.

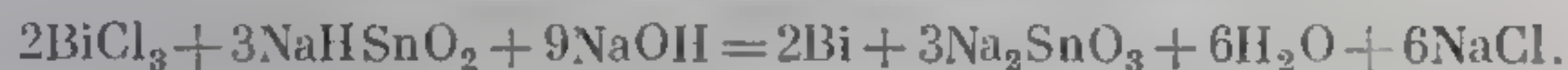
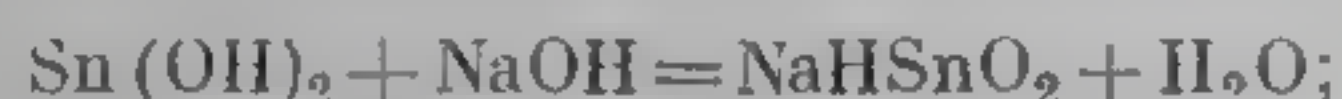
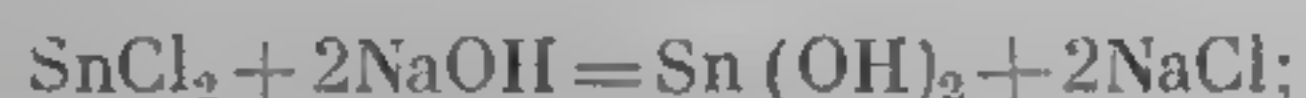
Диагноз отравления соединениями ртути нелегок. Острое отравление у живых лиц часто принимают за желудочно-кишечное расстройство. Самым достоверным способом является химическое обнаружение и определение Hg^{2+} в моче, рвотных массах, экскрементах, слюне.

Патологоанатомическая картина может дать наводящие указания лишь при типичных изменениях внутренних органов: от покраснения и набухания слизистых оболочек пищевода или желудка до некроза в виде белого или серого струпа, изменениях в толстой кишке и нижних отделах тонких кишок от геморрагически-серозного воспаления до некрозов с образованием язв. В случаях, когда отравление длилось от 5 до 14 дней, типичную картину сулемового некроза представляют почки. В даче заключения о смерти от ртутного отравления судебно-медицинскому эксперту и судебным последственным органам и здесь существенную помощь оказывает судебная химия.

§ 9. ВИСМУТ, ЕГО ОБНАРУЖЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ (ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАДКА VII)

Качественное обнаружение Bi^{3+} по систематическому ходу судебно-химического анализа.

1. Несколько капель исследуемого солянокислого раствора смешивают с несколькими каплями свежеприготовленного раствора хлорида двухвалентного олова SnCl_2 и нагревают. При отсутствии черного окрашивания (в кислой среде SnCl_2 может восстановить металлическую ртуть) к жидкости добавляют раствор хлорида двухвалентного олова, в избытке едкого натра¹ при наличии в растворе Bi^{3+} уже на холоду появляется черное окрашивание:



2. К части исследуемого солянокислого раствора добавляют 10% раствор аммиака — образуется белый осадок:



Этот осадок не растворяется в избытке реактива (отличие от кадмия) и в растворе виннокаменной кислоты (отличие от SbOCl).

3. Серная кислота, добавленная к капле исследуемого раствора, осадка при наличии в растворе висмута не дает (отличие от Pb^{2+}).

4. К исследуемому раствору добавляют насыщенную сероводородную воду — при наличии Bi^{3+} выделяется черный осадок, нерастворимый в разбавленных минеральных кислотах.

5. На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора хлорида цезия в присутствии йодида калия, смешивают равные объемы насыщенных растворов CsCl и KJ , затем каплю исследуемого раствора и вновь каплю реактива — при наличии Bi^{3+} образуется интенсивно-красное пятно, почти не изменяющееся от действия разбавленного раствора тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (реакция Н. А. Тананаева).

По совокупности результатов описанных выше реакций можно судить о наличии или отсутствии Bi^{3+} в исследуемом растворе.

Количественное определение висмута. Слабокислый исследуемый раствор насыщают сероводородом, отфильтровывают осадок через тигель с пористым дном, промывают сероводородной

¹ При большом количестве щелочи почернение может быть обусловлено образованием закиси олова.

водой, затем спиртом и свежеперегнанным углеродом до тех пор, пока по испарении сероуглерода на часовом стекле не будет получаться остаток (сера). Далее промывают спиртом, эфиром и по испарении эфира сушат при 100° и взвешивают.

Токсикологическое значение висмута. Металлический висмут применяется в промышленности для получения сплавов с низкой температурой плавления. Некоторые соли висмута находят применение в фотографической технике (BiCl_3), для изготовления косметических белил и медицинских препаратов [BiOCl , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Bi}(\text{OH})_3$], светящихся составов [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], в производстве хрустального стекла (Bi_2O_3). Медицинскими препаратами висмута являются основной нитрат висмута (*Bismuthum nitricum basicum*), основной салицилат висмута (*Bismuthum salicylicum basicum*) и некоторые другие.

Ядовитыми свойствами обладают прежде всего легко растворимые соединения висмута, применяемые в терапевтической практике в качестве антилюэтических или рвотных средств. Однако и трудно растворимые соли висмута под влиянием соляной кислоты, молочной и других органических кислот желудка (в случае их присутствия) образуют комплексные соединения висмута, легко растворимые и всасывающиеся в кишечнике. При введении в кровь комплексных солей имели место отравления висмутом.

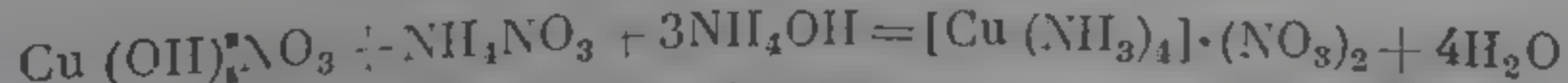
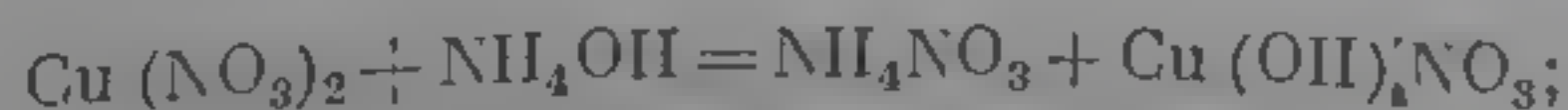
Всосавшийся висмут долго задерживается в организме, сосредотачиваясь преимущественно в печени, почках, селезенке, мозгу. Выделение висмута происходит через почки, слизистые оболочки желудочно-кишечного тракта и через потовые железы. Выделяясь потовыми железами, препараты висмута могут вызывать кожный зуд и быть причиной дерматитов.

Висмут найден в органах людей как естественно содержащийся элемент, что нужно иметь в виду судебному химику.

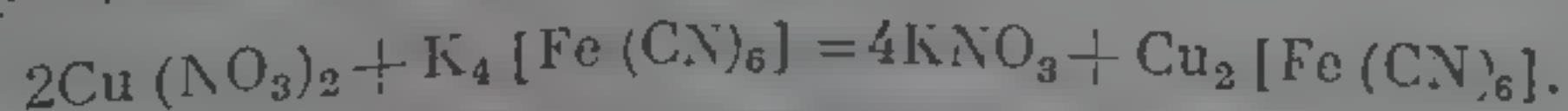
§ 10. МЕДЬ, ЕЕ ОБНАРУЖЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ (ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЛЬТРАТА VI)

Медь изолируется из биоматериала разрушением последнего серной и азотной кислотами. При специальных предложениях произвести исследование того или иного объекта на наличие в нем меди удобно изолирование путем простого сжигания биоматериала (стр. 281).

Качественное обнаружение меди. 1. Часть исследуемого раствора помещают в фарфоровый тигель или чашку чисто белого цвета, прибавляют раствор аммиака до ясного запаха и сравнивают полученную окраску с окраской равного количества исследуемого раствора без аммиака, палитого в такой же тигель или чашку; при наличии меди получается синяя или синеватая окраска комплексной соли, например:



2. Исследуемый раствор слабо подкисляют уксусной кислотой и прибавляют по каплям разведенный (1 : 20) раствор ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в зависимости от концентрации Cu^{2+} появляется красноватый осадок или красное окрашивание вследствие образования коллоидального ферроцианида меди $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^1$:



¹ В действительности состав осадка сложнее: кроме $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, образуются и другие соли, например $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Реакция образования $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ является характерной и чувствительной. Другие соединения металлов, реагирующие с ферроцианидом калия, образуют осадки белого цвета и не могут маскировать красноватого осадка. Реакция настолько чувствительна, что применяется для количественных определений и особенно удобна при серийных анализах на Cu^{2+} .

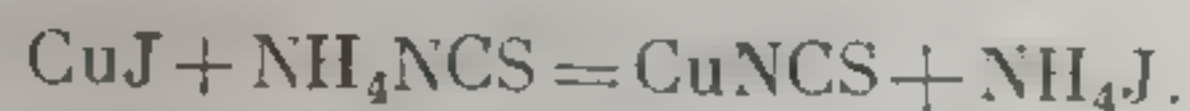
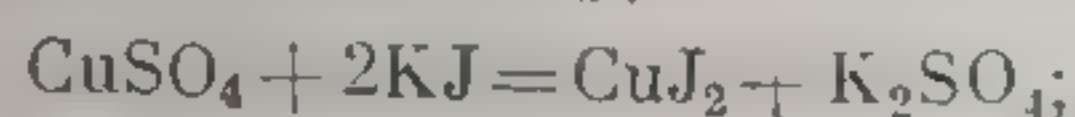
3. Несколько капель исследуемого раствора помещают на крышку от платинового тигля — образуется красный налет металлической меди.

Количественное определение меди. 1. При больших количествах меди возможно определение ее весовым путем в виде окиси меди. Определенное количество исследуемого раствора насыщают сероводородом. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают сероводородной водой, остаток на фильтре растворяют в азотной кислоте, разведенной двумя частями воды, и выпаривают на водяной бане во взвешенном фарфоровом тигле досуха. Остаток прокаливают до постоянного веса и взвешивают полученную окись меди.

2. Весовое определение при меньших количествах может быть произведено осаждением металлической меди во взвешенной платиновой чашке. Налет промывают, высушивают и взвешивают металлическую медь.

Для малых количеств меди порядка 1—10 мг возможны лишь объемное и колориметрическое определения.

3. **Объемное определение.** Определенный объем азотнокислого раствора выпаривают досуха, остаток растворяют в 25 мл серной кислоты, прибавляют (в колбу с притертой пробкой) 0,2 г йодида калия и 10 мл 10% раствора роданида аммония. Выделившийся йод тотчас же титруют 0,1 н. или 0,01 н. раствором тиосульфата натрия (индикатор — крахмальный клейстер):



Роданид аммония делает реакцию разложения йодида меди полной, переводя йодид меди в нерастворимый роданид меди CuNCS .

4. **Колориметрическое определение.** Приготавливают эталоны растворением в дистиллированной воде чистого, несколько раз перекристаллизованного сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; растворы содержат доли миллиграмма меди, например в 10 миллилитрах; их подкисляют равными количествами разведенной уксусной кислоты, прибавляют равное число капель разведенного раствора ферроцианида калия и сравнивают с таким же количеством испытуемого раствора, к которому прибавлены те же количества уксусной кислоты и ферроцианида калия.

Токсикологическое значение меди. Медь и ее соли довольно широко применяются в промышленности: для получения красок и в ситцепечатании применяются CuO , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (малахит), $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$, $(\text{CuOCOCH}_3)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ацетат меди основной — ярь-медянка); сульфат меди CuSO_4 применяется, кроме того, в телеграфии, гальванопластике, ситцепечатании, для пропитки дерева, в производстве чернил; ряд соединений меди имеют применение в сельском хозяйстве в качестве инсектофунгицидов. Сюда относятся, например, CuO , CuCl_2 , $\text{Cu}_2(\text{OCl})_2$, CuSO_4 , $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (последнее соединение известно под именем препарата АБ); медицинское применение имеют сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*Cuprum sulfuricum*) и цитрат меди $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*Cuprum citricum*).

Токсикологическое значение соединений меди невелико. Смертельной дозой сульфата меди считают 10 г.

Отравления медью в большинстве случаев являются комбинированными отравлениями (медью и свинцом, медью и цинком и т. п.). При судебнохимических исследованиях имеет значение одновременное нахождение в объекте исследования Cu^{2+} и AsO_4^{3-} , что указывает на возможность отравления швейнфуртской (парижской) зеленью $(\text{CuOCOCH}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$, зеленью Шееле $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_5$ и другими препаратами меди и мышьяка, применяемыми в сельском хозяйстве в качестве инсектофунгицидов. Объектами судебнохимического исследования могут оказаться рвотные массы и различные пищевые продукты, в которые медь попадает в результате приготовления пищи в плохо луженой посуде, варки в медном тазу с последующим оставлением в нем охлажденного варенья, и т. п.

Широкое распространение меди в природе ведет к нахождению меди во многих растениях, например в семенах бобовых растений; медь находится и в бычьей печени, а также во внутренних органах трупов людей, особенно пожилых. В человеческом организме настолько часты нахождение меди, что ее считают нормальной составной частью организма.

Все это указывает на особую необходимость в случае нахождения меди производить количественное определение, чтобы дать возможность судебномедицинским экспертам и суду решить, является ли найденная медь естественной составной частью данного объекта, например зеленого горошка, внутренних органов трупа и т. д., или введена умышленно (для окраски консервов или для других целей).

§ 11. КАДМИЙ, ЕГО ОБНАРУЖЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ СУДЕБНОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ¹ (ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЛЬТРАТА VI)

Для изолирования соединений кадмия из биоматериала одним из лучших методов является разрушение биоматериала серной и азотной кислотами. По описанному ниже методу можно обнаружить и определить по систематическому ходу анализа от 0,26 до 2,09 мг кадмия, находящегося в почках человека в качестве естественно содержащегося элемента. В других органах естественно содержащийся кадмий по систематическому ходу анализа не обнаруживается.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е к а д м и я. Обнаружение кадмия производится в аммиачном фильтрате (VI), полученном по систематическому ходу анализа. Обнаружению Cd^{2+} , как известно, мешает Cu^{2+} . Мешают также и следы железа, давая бурый осадок вместо желтого осадка сульфида кадмия. Поэтому качественному обнаружению кадмия предшествует его отделение от меди и следов железа.

Для отделения Cd^{2+} от Cu^{2+} к аммиачному фильтрату добавляют по каплям 1 н. раствор цианида калия до полного обесцвечивания фильтрата, а затем еще некоторое количество цианида калия для создания избытка его в жидкости. Образовавшиеся муль или осадок солей железа отделяют центрифугированием и отбрасывают, а центрифугат осторожно насыщают сероводородом. Во избежание выбрасывания анализируемого раствора из центрифужной пробирки насыщение сероводородом производят осторожно, а сероводород в исследуемую жидкость вводят через стеклянную трубку, конец которой оттянут в капилляр. При наличии в исследуемом фильтрате Cd^{2+} выпадает желтый осадок сульфида кадмия CdS .

¹ Описание принадлежит Т. М. Монсеевой по материалам ее кандидатской диссертации.

При отсутствии в лаборатории цианида калия аммиачный фильтрат нейтрализуют серной кислотой, смешивают с равным объемом 4 н. раствора серной кислоты для получения 2 н. раствора кислоты, жидкость в центрифужной пробирке нагревают на кипящей водяной бане и прямо в горячий раствор вносят небольшие кристаллы тиосульфата натрия. Нагревание жидкости при перемешивании ее продолжают до коагуляции осадка сульфида закисной меди Cu_2S . Тиосульфат натрия добавляют до тех пор, пока от прибавления отдельного кристалла не перестанет выпадать черный осадок и не начнется более обильное выделение серы. Сульфид закисной меди отделяют центрифугированием, к центрифугату добавляют по каплям раствор аммиака до получения слабокислой реакции и насыщают сероводородом.



Рис. 58. Проверочная реакция на кадмий.

Осадок сульфида кадмия, отделенный центрифугированием (фильтрование приводит к завышенным результатам количественного определения кадмия), растворяют в небольшом количестве горячей соляной кислоты

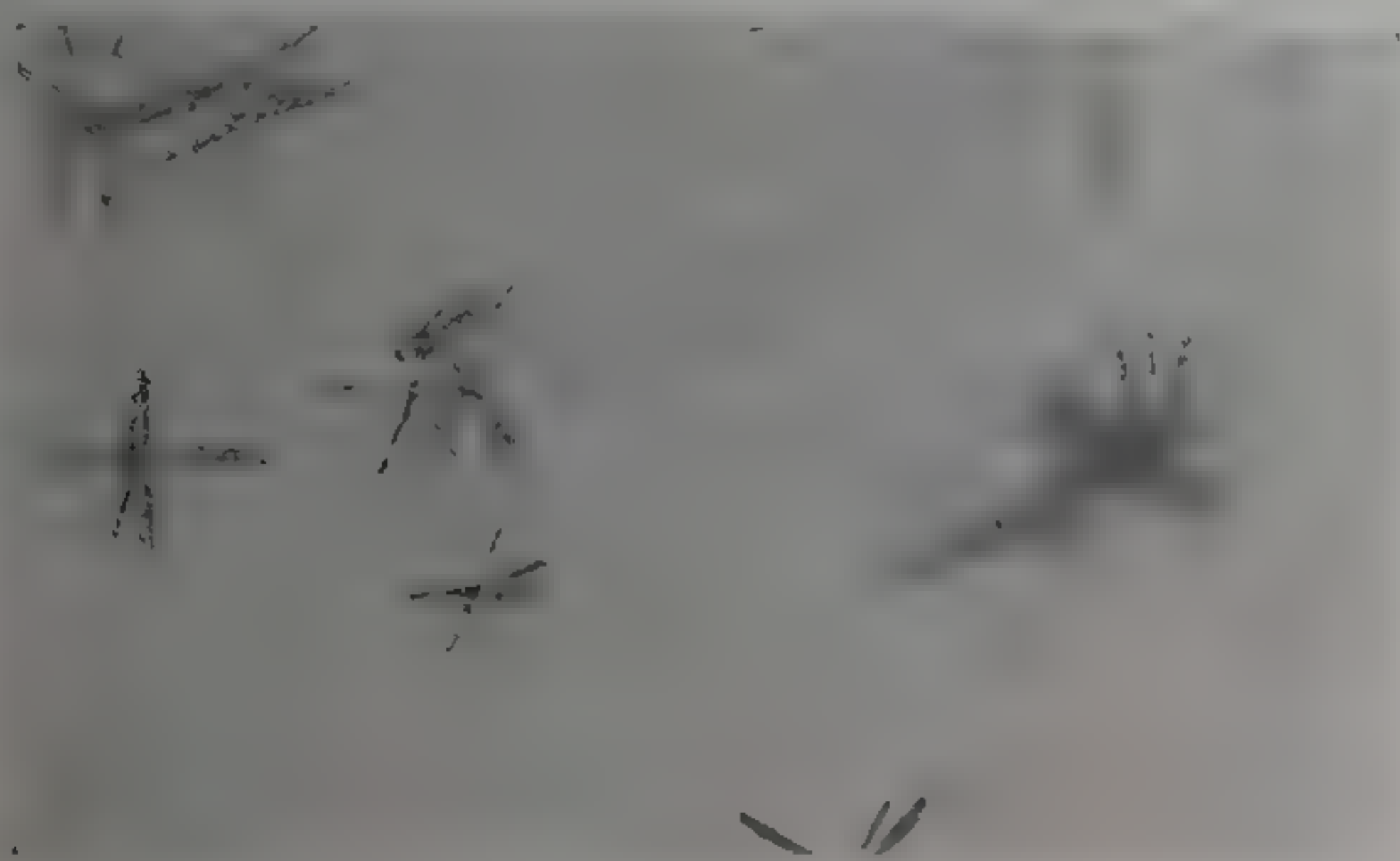


Рис. 59. Проверочная реакция на кадмий.

(1 : 3) и полученный раствор выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают дистиллированной водой и количественно переносят в мерную колбу на 10—25 мл. Часть раствора расходуют для проведения проверочных микрокристаллических реакций, другую часть оставляют для количественного определения.

М и к р о к р и с т а л л и ч е с к и е р е а к ц и и Cd^{2+} (проверочные). 1. К капле исследуемого раствора добавляют 1 каплю насыщенного раствора бродина в серной кислоте и 1 каплю раствора бромида калия. При наличии Cd^{2+} появляются многолучевые розетки, отдельные иглы которых с течением времени образуют ромбы и параллелограммы. Открываемый минимум $0,33 \gamma \text{ Cd}^{2+}$ при предельном разбавлении 1 : 23 000 (рис. 58).

2. К капле исследуемого раствора добавляют 1 каплю пиридина и небольшой кристаллик бромида калия. При наличии кадмия выделяются характерные бесцветные призматические кристаллы. Открываемый минимум $0,13 \gamma \text{ Cd}^{2+}$ при предельном разбавлении 1 : 60 000 (рис. 59).



Рис. 60. Проверочная реакция на кадмий.

3. Каплю исследуемого раствора выпаривают на предметном стекле досуха. Сухой остаток растворяют в капле соляной кислоты (1 : 1) и с края капли вносят кристаллы хлорида цезия до насыщения раствора. При наличии кадмия появляются бесцветные квадратные, прямоугольные и короткие призматические кристаллы. Открываемый минимум $0,15 \gamma \text{ Cd}^{2+}$ при предельном разбавлении 1 : 5000¹ (рис. 60).

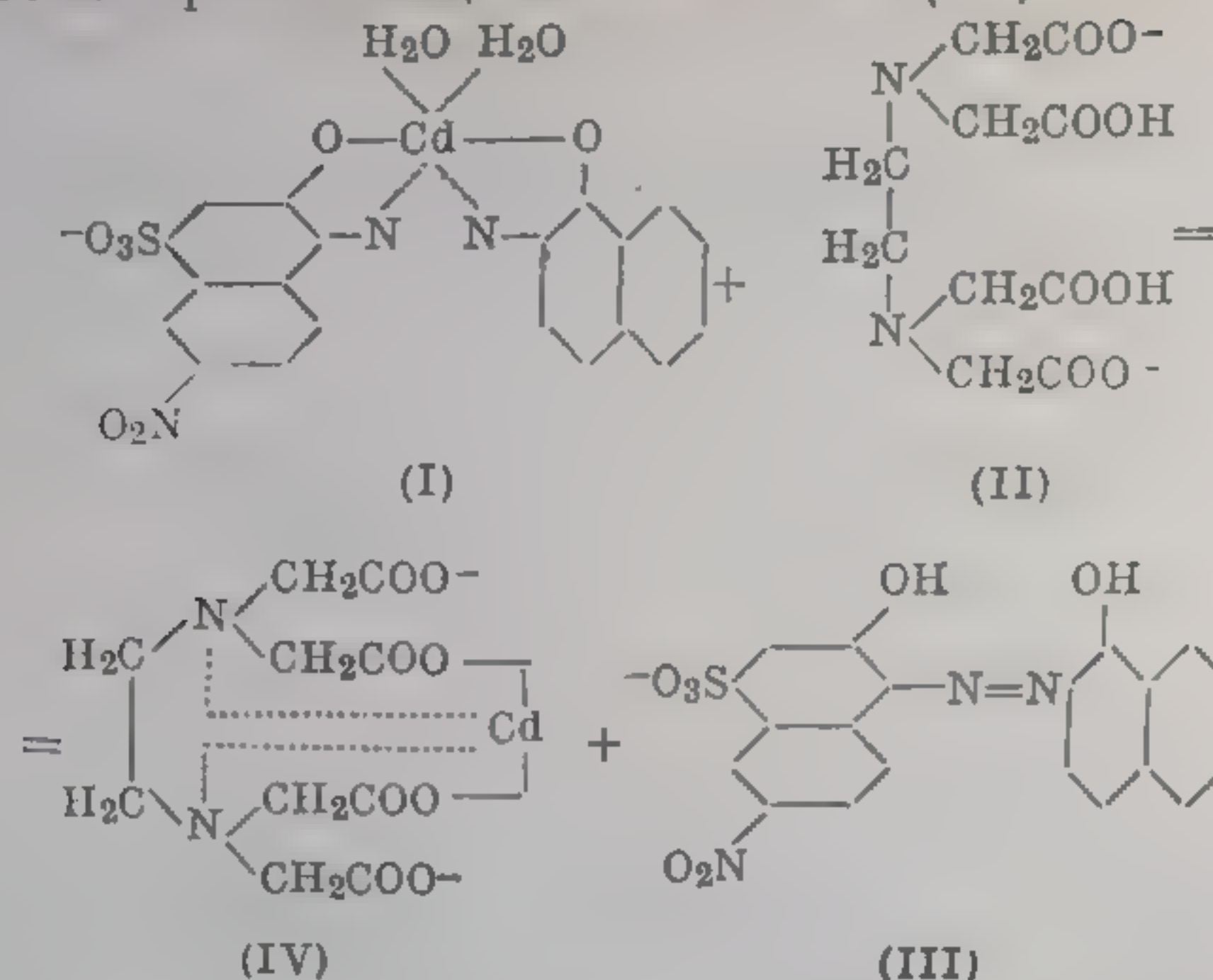
Ко л и ч е с т в е н н о е о п р е д е л е н и е Cd^{2+} . Для количественного определения Cd^{2+} удобным является метод комплексометрического титрования 0,01 м. раствором трилона Б² с применением в качестве индикатора сухой смеси азокрасителя — хромогена черного специального ЕТ 00 (эриохром черный) с хлоридом натрия в соотношении 1 : 200.

Принцип метода заключается в том, что хромоген черный специальный ЕТ 00 образует с кадмием интенсивно окрашенный в винно-красный цвет комплекс (I), менее прочный, чем комплекс (IV) кадмия с трилоном Б. В эквивалентной точке, когда все ионы кадмия окажутся связанными трилоном Б (II), возникает синяя окраска

¹ Чувствительность всех микрокристаллических реакций относится к водным растворам кадмия.

² Другие названия трилона Б: комплексон III, или динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, версен, версенат натрия и др.

свободного хромогена черного специального ЕТ 00 (III):



Титр 0,02 м. раствора трилона Б (эквивалентный вес трилона Б равен 186) устанавливается по химически чистому металлическому цинку. Для этого навеску металлического цинка около 0,6538 г растворяют в 4 мл концентрированной соляной кислоты в мерной колбе емкостью 1 л. После полного растворения металла солянокислую жидкость доводят водой до метки. Определенную часть раствора, нейтрализованного аммиаком, титруют 0,02 м. раствором трилона Б точно так же, как это рекомендуется для кадмия (см. ниже).

Расчет титра трилона Б по отношению к кадмию производится по формуле:

$$T_{\text{тр.Б/Cd}} = \frac{n \cdot v \cdot 1,719}{v_1},$$

где $T_{\text{тр.Б/Cd}}$ — количество миллиграммов Cd^{2+} , соответствующее 1 мл 0,02 н. раствора трилона Б; n — содержание Zn^{2+} в миллиграммах в 1 мл раствора; v — объем раствора цинка, взятый для титрования, в миллилитрах; v_1 — объем 0,02 м раствора трилона Б, пошедший на титрование, в миллилитрах; 1,719 — коэффициент перерасчета.

Методика определения кадмия состоит в следующем: к нейтральному водному раствору соли кадмия прибавляют аммиачный буфер¹ из расчета 2 мл буфера на каждые 10 мл анализируемого раствора, сюда же вводится небольшое количество сухой смеси индикатора (около 100—150 мг) до получения отчетливой винно-красной окраски. Затем жидкость титруется раствором трилона Б до изменения окраски раствора от винно-красной до синей.

Количество кадмия вычисляется по формуле:

$$x = \frac{a \cdot T_{\text{тр.Б/Cd}} \cdot v \cdot 100}{v_1 n}.$$

где: x — количество миллиграммов кадмия в 100 г объекта; a — объем 0,02 м. раствора трилона Б, израсходованный на титрование, в миллилитрах; $T_{\text{тр.Б/Cd}}$ — количество миллиграммов кадмия, соответствующее 1 мл 0,02 м. раствора трилона Б; v — общий объем жидкости, исследуемой на Cd^{2+} , в миллилитрах; v_1 — объем жидкости, взятый для количественного определения в миллилитрах; n — навеска исследуемого материала в граммах.

Токсикологическое значение кадмия. Кадмий в настоящее время широко применяется в различных видах промышленности: для получения легкоплавких сплавов, для изготовления электродов щелочных аккумуляторов, для кадмирования, производства кадмиевых ламп, в фотографии, в ювелирном деле, кадмием заменяют олово для посуды или висмут в типографском шрифте и др.

¹ 54 г хлорида аммония и 350 мл 25% раствора аммиака в 1 л раствора.

Известно, что металлический кадмий при плавке и окись кадмия ядовиты. Кадмированная посуда может быть источником отравлений кадмием вследствие растворимости кадмия в кислых пищевых продуктах. В литературе описаны случаи отравлений как производственного, так и бытового характера.

Соли кадмия, попавшие в желудочно-кишечный тракт, вызывают воспаление почек, жировое перерождение печени и сердца, кишечные кровотечения.

Смертельная доза солей кадмия, принятых через рот, для человека не установлена.

Предельно допустимая концентрация кадмия в воздухе составляет 0,0001—0,001 мг/м³. Количество аэрозоля окиси кадмия, равные 2500—2900 мг/м³, являются смертельными.

Из организма кадмий выводится очень медленно. Он постоянно встречается в растительных и животных организмах и является микроэлементом. В органах человека кадмий является естественно содержащимся элементом.

По исследованиям Т. М. Моисеевой, при систематическом ходе судебно-химического анализа Cd^{2+} в количествах 0,26—2,09 мг на 100 г органа может быть определен в почках, что необходимо учитывать судебному химику.

IV. ОБРАБОТКА ФИЛЬТРАТА II ОТ ОСАДКА II: ИССЛЕДОВАНИЕ НА НАЛИЧИЕ КАТИОНОВ III, АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

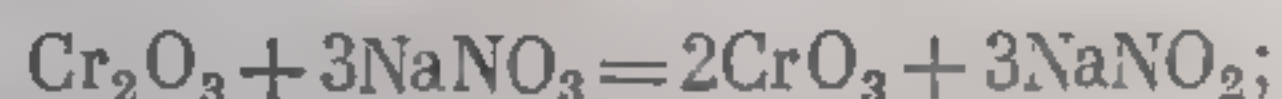
Фильтрат от сульфидов (в случае минерализации биоматериала смесью серной и азотной кислот) смешивают с аммиаком до резко щелочной реакции, слабо нагревают и снова насыщают сероводородом, не обращая внимания на образовавшийся от аммиака осадок окислов железа, фосфата кальция и т. п. Из токсикологически важных катионов при этом выпадают в осадок сульфиды цинка и марганца (и как естественно содержащийся элемент — железо в виде сульфида) и гидрата окиси хрома (и алюминия).

В случае обработки биоматериала в целях изолирования соединений металлов и мышьяка соляной кислотой и хлоратом калия фильтрат содержит большое количество органических веществ, мешающих полному осаждению железа и хрома. В связи с этим необходимо дополнительное разрушение органических веществ, для чего жидкость выпаривают досуха, остаток нагревают в колбе Кьельдаля с возможно малым количеством серной кислоты до тех пор, пока она не станет бесцветной и прозрачной. Значительно ускоряет операцию прибавление небольших количеств азотной кислоты или нитрата аммония. Полученную жидкость по разбавлении водой и удалении нитрата аммония насыщают сероводородом по описанному выше.

По истечении суток осадок, обычно черный от сульфида закисного железа FeS , при сохранившемся состоянии насыщения отфильтровывают, промывают сероводородной водой и дистиллированной водой, затем, не снимая с фильтра, растворяют в разведенной азотной кислоте (1 : 5). Азотнокислый раствор выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха (закисная соль железа при этом окисляется), остаток растворяют в небольшом количестве воды, прибавляют раствор хлорида аммония (электролит), избыток водного аммиака нагревают и фильтруют раствор горячим. В осадке (VIII) могут быть гидраты окисей железа, хрома и алюминия, в фильтрате (VIII) — цинк и марганец.

Осадок испытывают на присутствие хрома, сплавляя небольшое количество его с шариком буры на платиновой проволоке: в присутствии хрома получается изумрудно-зеленый перл.

В этом случае весь осадок сплавляют в фарфоровом тигле с карбонатом и нитратом натрия. Сплав по охлаждению извлекают горячей водой и нерастворимый остаток, состоящий преимущественно из окиси железа, отфильтровывают. Фильтрат испытывают на хром (хромовую кислоту):



Фильтрат от осаждения аммиаком подкисляют уксусной кислотой и снова насыщают сероводородом: при этом цинк осаждается в виде белого сульфида цинка ZnS . Кобальт и никель могли бы выпасть в виде сульфидов, окрасив сульфид цинка в черный цвет. Замена уксусной кислоты муравьиной мешает осаждению кобальта и никеля, и при пропускании сероводорода в горячий раствор осаждается только цинк. Из фильтрата по подщелачиванию едким натром выпадают окислы марганца. Вместе с марганцем в осадок могут выпасть никель и кобальт. Их переводят в аммиакаты, затем для отделения никеля от кобальта первый переводят в диметилглиоксимат.

Многочисленность операций осаждения, выпаривания, фильтрования, явления соосаждения ведут к тому, что потери Zn^{2+} , Cr^{3+} и Cr^{6+} , Mn^{2+} (а также Co^{2+} и Ni^{2+}) по систематическому ходу анализа достигают 20—30% и более.

§ 12. ЦИНК, ЕГО ОБНАРУЖЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

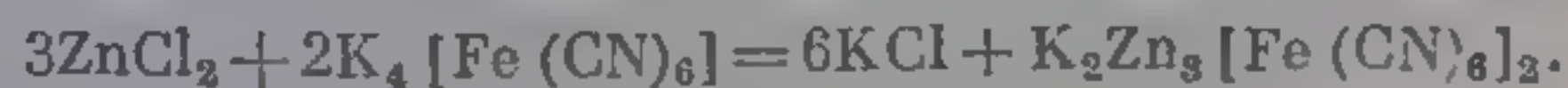
Осадок от сульфидов из подкисленного уксусной кислотой раствора (см. выше), не снимая с фильтра, растворяют в возможно малом количестве разведенной соляной кислоты, а фильтр промывают водой. Фильтрат вместе с промывными водами выпаривают в маленькой фарфоровой чашке на водяной бане досуха, остаток растворяют в возможно малом количестве воды (при следах остатка — в нескольких каплях) и исследуют на Zn^{2+} .

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е Zn^{2+} . 1. К одной или нескольким каплям раствора в нейтральной или уксуснокислой среде добавляют несколько капель насыщенной сероводородной воды: при наличии цинка появляется муть или осадок сульфида цинка:



Осадок сульфида цинка растворяется под действием соляной кислоты и вновь выпадает при добавлении NaOCOCCH_3 . Реакция специфична для Zn^{2+} . Как известно, из всех металлов только Zn^{2+} дает в этих условиях осадок белого цвета. Открываемый минимум 1,5 γ при предельном разбавлении 1 : 20 000¹.

2. 1—2 капли раствора, слегка подкисленного уксусной кислотой, смешивают с каплей разведенного раствора желтой кровяной соли — при наличии Zn^{2+} появляется белый осадок или муть ферроцианида цинка:



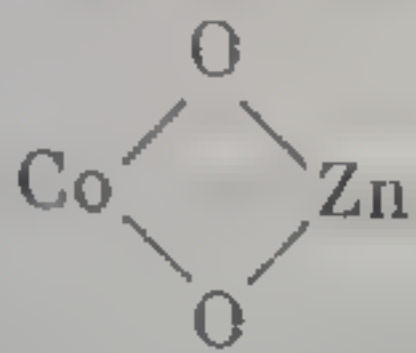
Осадок растворим в едком натре. Из нейтральных или слабокислых растворов выпадает $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

¹ Чувствительность относится к водным растворам.

Открываемый минимум 3 γ при предельном разбавлении 1 : 1000. Благодаря своей высокой чувствительности реакция используется в качественном анализе.

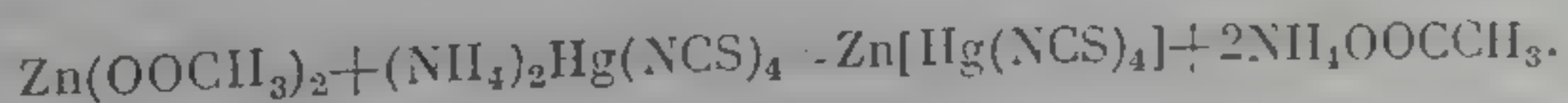
3. На кусок фильтровальной бумаги площадью 1 см² наносят из пипетты в нескольких местах маленькие капли 0,5% раствора нитрата кобальта. После высушивания фильтровальной бумаги на нее наносят 1—2 капли исследуемого раствора, бумагу подсушивают над пламенем горелки, затем осторожно сжигают в маленьком тигле или на крышке бюкса Ринмана). При наличии Zn²⁺ зола окрашивается в зеленый цвет (зелень Ринмана).

Оксид цинка при прокаливании с нитратом кобальта образует цинкат кобальта ZnO·CoO, или



Чувствительность реакции—50 γ при предельном разбавлении 1 : 1000. Одним из преимуществ реакции является ее наглядность: продукт реакции—окрашенная зола—может быть запаян в трубочку и представлен при акте судебнохимического исследования.

4. 1—2 капли исследуемого раствора подкисляют уксусной кислотой и смешивают с 1 каплей тетрароданмеркуриата аммония¹. В уксуснокислой или нейтральной среде образуются характерные (под микроскопом) кристаллы тетрароданмеркуриата цинка (рис. 61):



Открываемый минимум — 1,5 γ при предельном разбавлении 1 : 20 000.

Все приведенные реакции являются настолько чувствительными, что дают возможность обнаруживать при судебнохимическом исследовании внутренних органов трупа естественно содержащийся цинк, поэтому качественные реакции могут иметь лишь отрицательное судебнохимическое значение. Только количественное определение в связи с материалами дела способно решить вопрос, был ли Zn²⁺ введен в организм или является нормальной составной частью его.

Количественное определение Zn²⁺. 1. При достаточно большом количестве Zn²⁺, что видно по осадку сульфида цинка, возможно его весовое определение. Для этого полученный в ходе анализа сульфид цинка растворяют в разведенной азотной кислоте. Раствор выпаривают на водяной бане в фарфоровом тигле и слабо прокаливают для очистки от следов железа. Остаток обрабатывают водой с добавлением муравьиной кислоты. Раствор фильтруют, фильтр промывают; фильтрат вместе с промывными водами снова насыщают сероводородом. Промытый осадок сульфида цинка растворяют снова в разведенной азотной кислоте, снова выпаривают и слабо прокаливают.

¹ Приготовление реактива: 5 г сулемы и 5 г роданида аммония растворяют в 6 мл дистиллированной воды.

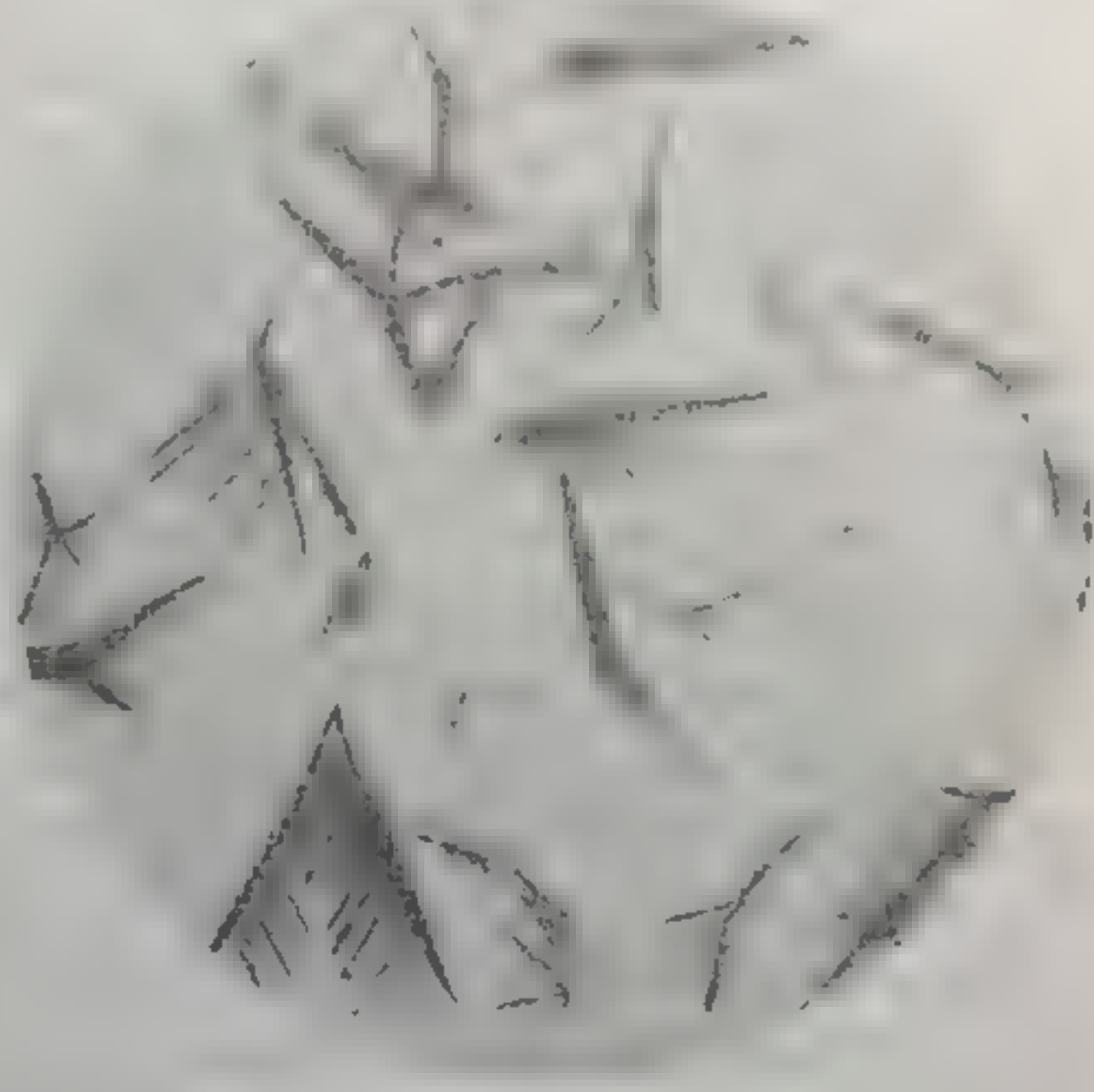


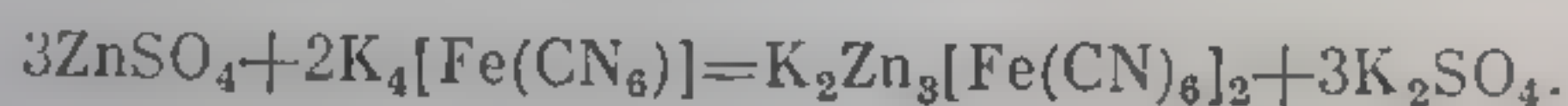
Рис. 61. Кристаллы тетрароданмеркуриата цинка.

Полученную окись цинка для окончательной очистки растворяют в возможно малом количестве разведенной соляной кислоты. К раствору прибавляют без нагревания по каплям раствор карбоната натрия до появления муты и нагревают до кипения. Затем прибавляют две капли 1% спиртового раствора фенолфталеина и приливают раствор бикарбоната натрия до розового окрашивания. Полученный осадок отфильтровывают горячим, промывают горячей водой до тех пор, пока несколько капель промывной жидкости не будут по выпариванию давать остатка, высушивают и переносят, по возможности полно, во взвешенный фарфоровый тигель. Фильтр во избежание улетучивания образующихся при восстановлении углем следов цинка сжигают при возможно низкой температуре, золу помещают в тигель, прокалывают и по охлаждении взвешивают окись цинка. Количество окиси цинка, умноженное на 0,8034, равно количеству цинка. Метод является точным, но длительным и трудоемким.

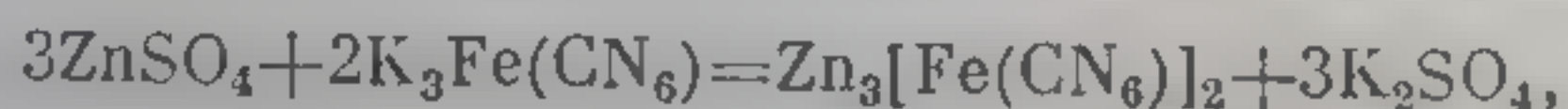
2. Для меньших количеств цинка разработан объемный метод определения его¹. Метод основан на титровании солей цинка ферроцианидом калия в присутствии внутреннего окислительно-восстановительного индикатора дифениламина. Титр раствора ферроцианида калия определяют заранее по стандартному раствору сульфата цинка.

Для определения Zn^{2+} к анализируемому раствору прибавляют столько серной кислоты, чтобы концентрация ее была 1—2 н., а общий объем не превышал 10—12 мл. Затем в раствор вносят 1—2 капли свежеприготовленного раствора феррицианида калия $K_3[Fe(CN)_6]$, 0,2 г сухого сульфата аммония и 1—2 капли 1% раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте. Через некоторое время, когда испытуемый раствор окрасится в голубовато-сиреневый цвет, начинают титрование, прибавляя по каплям при постоянном перемешивании 0,025 М раствор ферроцианида до перехода голубой (иногда в конце титрования сине-фиолетовой) окраски в желто-зеленую.

Zn^{2+} при этом реагирует с ферроцианидом калия и уходит из сферы реакций, образуя осадок:



Внесенный в раствор феррицианид калия также дает с Zn^{2+} осадок:



но так как $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ более растворим, чем $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$, то в растворе в присутствии Zn^{2+} будет удерживаться высокий окислительный потенциал (голубая окраска в присутствии дифениламина). Когда Zn^{2+} практически весь выпадет в осадок, окислительный потенциал снижается и окраска раствора переходит в желто-зеленую.

Сульфат аммония уменьшает растворимость $Zn_3[K_2Fe(CN)_6]_2$ и переход окраски индикатора становится более отчетливым.

Когда переход окраски индикатора в желто-зеленую достигнут, в колбу вносят избыток ферроцианида калия в количестве 1—1,5 мл и через 1—2 минуты оттитровывают обратно раствором соли цинка известной концентрации до перехода желто-зеленой окраски в сине-фиолетовую. Количество Zn^{2+} определяют по разности между израсходованным раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ и стандартным раствором соли цинка.

Стандартный раствор соли цинка готовят путем растворения металлического цинка с определенным содержанием его в навеске в 100 мл серной кислоты (1 : 5). Раствор затем доводят в мерной колбе до 500 мл.

¹ Г. И. Кудымов. Аптечное дело, 1954, № 6, стр. 16—23.

Метод дает удовлетворительные результаты в применении к биоматериалу, однако несколько громоздок. Иногда наблюдаются затруднения в определении перехода окраски в точке эквивалентности.

На реакции образования $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ с последующим фотометрическим определением Zn^{2+} основано определение его в воздухе производственных помещений, для чего определенный объем воздуха просасывают через трубки, содержащие вату. Вату затем обрабатывают азотной кислотой и в растворе после соответствующей обработки определяют Zn^{2+} .

3. В отношении к биоматериалу для судебнохимических целей разработан метод определения Zn^{2+} с помощью трилона Б (см. метод определения Cd^{2+} , стр. 341).

Индикатор хромоген черный специальный ЕТ 00 образует с Zn^{2+} комплекс, окрашенный в фиолетово-красный цвет. При титровании раствором трилона Б этот комплекс как менее прочный разрушается, а цинк оказывается связанным в комплекс уже с трилоном Б. В эквивалентной точке, когда все ионы цинка будут, таким образом, связаны, возникает синяя окраска свободного хромогена черного специального ЕТ 00. Выделяющиеся ионы водорода должны быть нейтрализованы, поэтому определение рекомендуется производить в присутствии аммиачной буферной смеси с $\text{pH}=10$ (приготовление ее, стр. 342).

Метод определения цинка. К нейтральному раствору соли цинка прибавляют аммиачный буфер из расчета 2—3 капли на 1 мл анализируемого раствора, затем вносят небольшое количество (0,1—0,15 г) сухой смеси индикатора (смесь с хлоридом натрия 1 : 200) и жидкость титруют раствором трилона Б до изменения окраски раствора от фиолетово-красной до чисто синей.

Ошибка метода определения лежит в пределах от $+1,5$ до $-1,5\%$.

Токсикологическое значение соединений цинка. Различные соединения цинка широко применяются в промышленности, сельском хозяйстве, быту, медицине. Токсикологическое значение имеют главным образом растворимые соли цинка, например хлорид цинка, применяемый в качестве консерванта древесины и входящий в состав так называемой «паяльной жидкости».

При хранении паяльной жидкости в домашних условиях в посуде из под вина были случаи отравлений в результате ошибочного употребления ее вместо вина. Сульфат цинка применяется в промышленности в качестве протравы при крашении тканей и в медицине в качестве прижигающего и дезинфицирующего средства; фосфид цинка Zn_3P_2 получил применение в борьбе с грызунами и неоднократно был причиной отравления домашней птицы; известны случаи умышленного отравления этим препаратом людей. Известны также случаи «пищевых» отравлений солями цинка вследствие приготовления или хранения пищи, особенно кислой (компоты, кисели, квашеная капуста, соленые огурцы) в оцинкованной посуде.

Смертельных отравлений соединениями цинка (фосфид цинка является исключением) в литературе не описано. Благодаря быстро наступающей при приёме внутрь солей цинка рвоте смертельная доза соединений цинка сравнительно велика. По Коберту она составляет для хлорида цинка около 5 г.

¹ Подробнее см. А. В. Степанов. Судебная химия, 1951; руководства по исследованию воздуха производственных помещений.

² В отношении применения к судебнохимическому анализу метод изучен Н. А. Горбачевой (Аптечное дело, 1958, № 1, стр. 25—28).

При остром отравлении солями цинка наблюдается тошнота, упорная рвота, понос, судороги. Слизистые полости рта сморщены, белы. При хронических отравлениях среди рабочих, занятых выплавкой латуни, бронзы, разработкой цинковых руд, наблюдается вызываемая вдыханием цинка «цинковая», «латунная» или «литейная лихорадка», выражающаяся в ряде признаков заболевания и в том числе в приступах озноба и повышении температуры до 37—40°.

Цинк, введенный в организм, распределяется в нем и накапливается в печени и поджелудочной железе. Выводятся соли цинка главным образом через желудочно-кишечный тракт, в меньшей степени — мочой. Цинк поступает в организм с пищей. Является широко распространенным элементом как в неживой природе, так и в растительных и животных организмах. В жизни растений и животных играет определенную биологическую роль. Содержание цинка в органах человека, по данным А. О. Войнара, приведено в табл. 13.

Таблица 13

Содержание цинка в органах человека
на 100 г свежего вещества

Органы человека	Содержание цинка, мг	Органы человека	Содержание цинка, мг
Печень	5,4—14,5	Легкие	0,65
Почки	5,5	Мышцы	3,0—5,15
Селезенка	1,1	Кости	10,09
Мозг	0,8—1,5	Волосы	16,3
Сердце	1,4	Моча	0,05—0,2

При судебнохимическом исследовании внутренних органов трупа человека, например, желудочно-кишечного тракта и паренхиматозных органов, Zn^{2+} , как указывалось, обнаруживается и определяется всегда. По исследованиям Г. И. Кудымова, 2—3 мг Zn^{2+} на 100 г смеси органов и 4,5—5,5 мл на 100 г печени и почек определяются как естественно содержащаяся часть биоматериала, а потому только значительное превышение этих количеств при условии исследования на Zn^{2+} по систематическому ходу анализа и после минерализации серной и азотной кислотами может иметь судебнохимическое значение (копечно, в связи с материалами дела — клиническая картина, обстоятельства дела, результаты судебномедицинского исследования трупа и т. п.).

§ 13. ФОСФИД ЦИНКА, ЕГО ОБНАРУЖЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Фосфид цинка Zn_3P_2 нашел применение в качестве средства дератизации (средства борьбы с мышами, крысами и др.) и употребляется в виде паст, таблеток, содержащих Zn_3P_2 , пищевых продуктов, зерна.

При действии соляной кислоты фосфид цинка разрушается с образованием фосфористого водорода, который и обуславливает в основном токсичность этого препарата: $Zn_3P_2 + 6HCl = 3ZnCl_2 + PH_3$. Картина отравления фосфидом цинка типична для отравления фосфористым водородом.

Фосфид цинка избирательно действует на грызунов. Смертельной дозой для крысы считают 15—30 г его на 1 кг веса, для мыши — 3—5 мг.

Смертельная доза фосфида цинка для человека не установлена. И. В. Лазарев указывает на отравление, закончившееся выздоровлением, после разбрасывания зерна с фосфидом цинка.

Для судебнохимического исследования на фосфид цинка лучшими объектами являются желудок с содержимым и кишечник, где фосфид цинка может сохраниться в не вполне разложившемся состоянии. Судебнохимическое доказательство наличия фосфида цинка в том или ином объекте (пищевые продукты, фураж, внутренние органы трупов птиц, животных или человека) сводится к доказательству наличия в них фосфористого водорода и цинка.

Фосфористый водород, являющийся продуктом разложения фосфида цинка, изолируют перегонкой с водяным паром. Для этого тщательно измельченный объект исследования помещают в колбу, смешивают до густоты кашицы с дистиллированной водой, подкисляют избытком 10% серной кислоты и во избежание потерь летучего фосфористого водорода быстро перегоняют. Приемниками служат 4–5 колб, последовательно соединенных между собой при помощи притертых пробок и стеклянных трубок. В первую колбу должно быть налито 25–30 мл, а в последующие — по 5–10 мл насыщенной бромной воды¹. Перегонку производят медленно с таким расчетом, чтобы в процессе пропускания пара газообразные вещества, вытесняемые в начале перегонки из прибора, проходили через поглотительную жидкость со скоростью 3–5 пузырьков в секунду. Внешним признаком взаимодействия фосфористого водорода с бромной водой может являться образование над слоем окислителя тяжелого белого тумана, который быстро оседает². Бромная вода при этом частично обесцвечивается. Полноты обесцвечивания допускать нельзя. Отсутствие белого тумана над жидкостью в течение 3–5 минут указывает на полноту отгонки фосфористого водорода (или других летучих газообразных веществ). Перегонку после прекращения выделения белого тумана продолжают до тех пор, пока объем жидкости в первом приемнике не достигнет 50 мл. По окончании отгонки дистилляты из всех приемников сливают вместе и выпаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток растворяют в 2–5 мл воды и исследуют на наличие фосфорной кислоты.

Соединения цинка изолируют, обнаруживают и определяют по описанному выше.

§ 14. МАРГАНЕЦ, ЕГО ОБНАРУЖЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Для изолирования соединений Mn^{2+} из биоматериала при судебнохимических исследованиях применяются: 1) метод минерализации серной и азотной кислотами с последующим систематическим ходом анализа; 2) метод сухого озоления — при специальных заданиях «произвести исследование на наличие соединений марганца». Исследование на наличие Mn^{2+} по систематическому ходу анализа приводит к значительным потерям Mn^{2+} за счет многочисленных операций осаждения, фильтрования, процессов соосаждения. За счет соосаждения с железом, по исследованиям А. А. Васильевой, может теряться до 54% Mn^{2+} . Общие потери Mn^{2+} доходят при систематическом ходе анализа до 30%. При изолировании Mn^{2+} методом сухого озоления с последующим дробным обнаружением и определением его обнаруживается и определяется не только введенный марганец, но и естественно, содержащийся Mn^{2+} . В силу этого здесь особенно большое

¹ Вместо бромной воды можно пользоваться спиртовым раствором йода (А. А. Васильева).

² Образование белого тумана возможно также и при перегонке гнилостного материала, не содержащего фосфористого водорода, что должен учитывать судебный химик.

значение приобретает количественное определение Mn^{2+} , которое в связи с материалами дела может дать судебносудебно-медицинским экспертам возможность правильно оценить результаты судебнохимического анализа для дальнейшего решения вопроса об отравлении солями марганца.

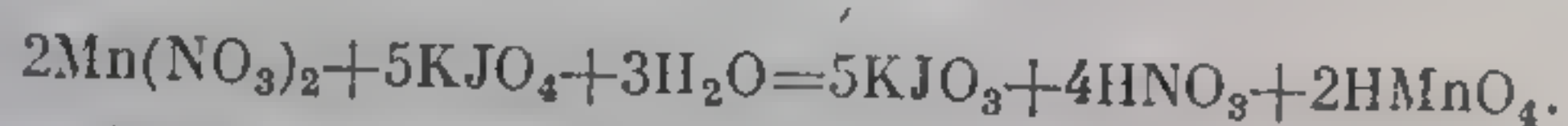
Для изолирования марганца сухим озолением 100 г тщательно измельченного биоматериала помещают в фарфоровую чашку и высушивают на водяной бане. Высушенный остаток для ускорения сжигания периодически смачивают концентрированным раствором нитрата аммония и сжигают на электрической плитке или газовой горелке. Перед добавлением раствора нитрата аммония содержимое чашки нужно охладить до комнатной температуры. Окончательное озоление производят нагреванием в муфельной печи при температуре $500-600^{\circ}$ до получения бесцветного или окрашенного в фиолетовый цвет остатка.

Остаток в чашке обрабатывают 1—2 мл концентрированной соляной кислоты. Солянокислый раствор разбавляют равным объемом воды, фильтруют через маленький фильтр и упаривают на асбестовой сетке в присутствии 1—2 мл концентрированной серной кислоты до появления тяжелых белых паров, избегая обугливания жидкости. Остаток обрабатывают дистиллированной водой и осторожно переносят в мерную колбу на 10—25 мл. Часть фильтрата исследуют на наличие марганца качественными реакциями. При положительных результатах реакций другую часть раствора подвергают количественному анализу.

После изолирования Mn^{2+} как тем, так и другим способом он получается преимущественно в виде Mn^{2+} .

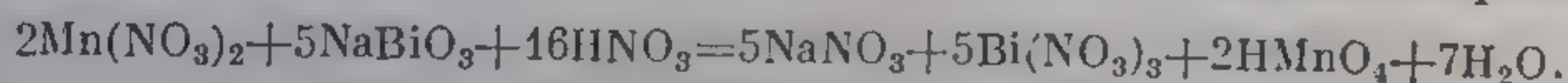
К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е Mn^{2+} . Это обнаружение основано на реакциях окисления Mn^{2+} до MnO_4^- .

1. К части раствора прибавляют двукратный объем 10% серной кислоты и около 20 мг периодата калия¹. Раствор нагревают на кипящей водяной бане в течение 5—10 минут. Появление розовой окраски указывает на наличие марганца:



Открываемый минимум 0,1 γ при предельном разбавлении 1 : 100 000 000². Ценность этой реакции заключается в том, что качественное обнаружение Mn^{2+} возможно сочетать здесь с его количественным определением.

2. К части раствора на холоду прибавляют концентрированную азотную кислоту и висмутат натрия. Жидкость тщательно перемешивают. В присутствии марганца (на холоду) появляется розовое окрашивание:



Открываемый минимум 0,1 γ при предельном разбавлении 1 : 10 000 000.

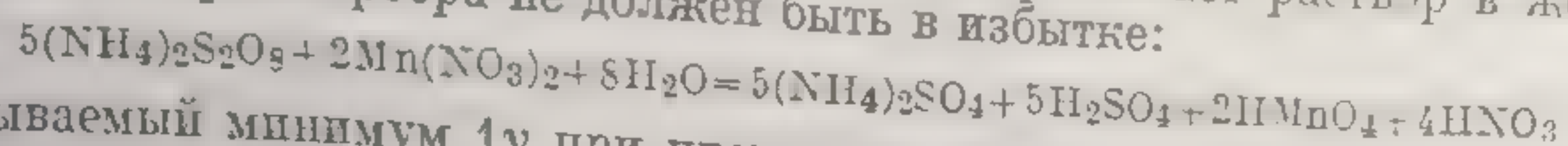
Менее ценными для судебнохимического анализа являются реакции окисления Mn^{2+} с помощью персульфата аммония и перекиси свинца PbO_2 .

3. К части раствора прибавляют 1—2 мл концентрированной азотной или серной кислоты. Полученный раствор вливают небольшими порциями в насыщенный раствор персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$, нагревают до 50° и смешивают с 1—2 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра. Смесь нагревают еще несколько минут при 50° .

¹ Приготовление реактива: 30 г йодата калия и 30 г перекиси натрия сплавляют в течение $1\frac{1}{2}$ —2 часов в муфельной печи при температуре красного каления. Смесь охлаждают до мягкой консистенции, хорошо растирают и промывают до удаления щелочи (проба с фенолфталеином). Промытый остаток сушат при $100-110^{\circ}$.

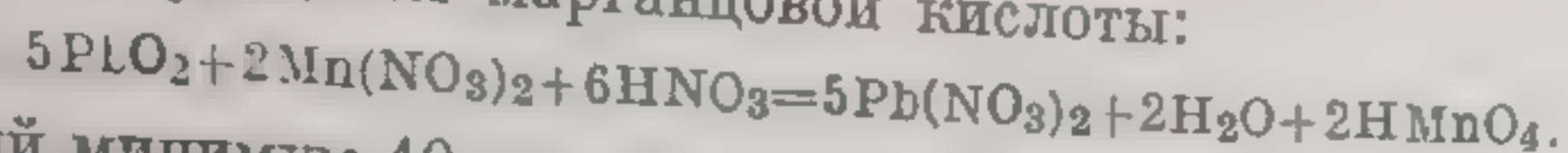
² Чувствительность реакций относится к водным растворам.

При очень большом содержании марганца может выпасть бурый осадок, переходя в перекись серебра Ag_2O_2 . Нитрат серебра играет роль катализатора. Следовательно, нитрат серебра не должен быть в избытке:



Открываемый минимум 1γ при предельном разведении 1 : 1 000 000.

4. К нескольким каплям исследуемого раствора прибавляют концентрированную азотную кислоту, перекись свинца PbO_2 и кипятят: получается красно-фиолетовое окрашивание от образующейся марганцовой кислоты:



Открываемый минимум 10γ при предельном разбавлении 1 : 100 000.

Реакция удается не всегда. Реактив нередко бывает загрязнен соединениями марганца.

Количественное определение марганца¹. В две пробирки для колориметрирования отмеривают по 2—3 мл исследуемого раствора, по 2 мл 10% серной кислоты и вносят по 20 мг перйодата калия. В третью пробирку (для колориметрического титрования) отмеривают 2—3 мл дистиллированной воды, 2 мл 10% серной кислоты и вносят 20 мг перйодата калия. Жидкость во всех пробирках доводят дистиллированной водой до определенного объема, например 5 мл. Все пробирки одновременно помещают в кипящую водяную баню и нагревают в течение 5—10 минут. Содержимое пробирок охлаждают до комнатной температуры. В третью прибавляют из микробюретки титрованный раствор перманганата калия до получения окраски, совпадающей с окраской исследуемых проб. Количество марганца вычисляется по формуле:

$$x = \frac{a \cdot T \cdot v \cdot 100}{v_1 \cdot n},$$

где x — количество миллиграммов марганца в 100 г объекта; a — объем раствора перманганата калия, израсходованного на колориметрическое титрование, в миллилитрах; T — содержание марганца в миллиграммах в 1 мл титрованного раствора; v — общий объем жидкости, исследуемой на марганец, в миллилитрах; v_1 — объем жидкости, взятый для количественного определения, в миллилитрах; n — навеска исследуемого материала в граммах.

Для количественного определения MnO_4^- возможно также сравнение окраски испытуемого раствора с растворами стандартной шкалы, где количество MnO_4^- известно заведомо (метод стандартных серий).

Токсикологическое значение марганца. В последние годы соединения марганца приобретают все большее распространение в различных областях промышленности: в металлургической, в стекольной при изготовлении глазури и эмали, в химической промышленности, ситцепечатании и др. Применяются также некоторые соединения марганца (KMnO_4) в медицине и в санитарии.

Соединения марганца являются сильными протоплазматическими ядами, действуют особенно на нервную систему, вызывая в ней тяжелые органические изменения, поражают также почки, органы кровообращения, легкие.

Марганец получил известность главным образом как профессиональный яд. При действии на организм через органы дыхания соединения марганца приводят к тяжелым поражениям центральной нервной системы, а также действуют на почки, органы кровообращения и легкие. Предельно допустимой концентрацией марганца и его соединений в воздухе является 0,0003 мг/л в пересчете на марганец (Н. В. Лазарев).

¹ М. М. Мустафаев. Аптечное дело, 1955, № 6, стр. 21—26.

Острые отравления соединениями марганца нередко приводят к смерти. Судебно-медицинская практика имеет много примеров, когда причиной смерти было отравление перманганатом калия, примененным при криминальном аборте.

Смертельная доза перманганата калия для человека точно не установлена. По данным А. О. Войнара, при приеме внутрь она находится в пределах 15—20 г. При вскрытии трупов лиц, погибших в результате отравления перманганатом калия, характерными считаются ожог слизистой оболочки, напоминающий отравление едкими веществами; дегенеративные изменения паренхиматозных органов, главным образом сердца, печени, почек (О. И. Глазова).

При полосканиях, спринцеваниях концентрированными растворами перманганата калия отмечается отек слизистых оболочек с последующими воспалительными явлениями, приводящими иногда к общему отравлению организма. Независимо от способа введения марганец выводится из организма через желудочно-кишечный тракт и мочу. Основным органом, задерживающим марганец, является печень.

Марганец относится к числу широко распространенных элементов, играющих в организме животных определенную биологическую роль. Этим обстоятельством объясняется обязательное обнаружение марганца при судебно-химическом анализе внутренних органов человека. Этим же диктуется необходимость количественного определения при положительных результатах качественного обнаружения его в биоматериале.

Общее содержание Mn^{2+} в организме человека доходит до 0,05%; в экскрементах его содержится 1,8 мг и в печени 0,17—0,2 мг на 100 г свежего материала (А. О. Войнар). В матке (по данным М. М. Мустафаева) естественное содержание Mn^{2+} достигает 15—27 μ на 100 г свежего органа при изолировании его сухим озолением, обнаружении и определении с помощью перйодата калия.

§ 15. ХРОМ, ЕГО ОБНАРУЖЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

При судебно-химическом анализе соединения хрома изолируются лучше после минерализации биоматериала серной и азотной кислотами.

Как показали исследования А. Ф. Рубцова, границей обнаружения хрома при систематическом ходе анализа является 0,5 мг на 100 г биоматериала (печень). Количественно определяется 30% хрома, содержащегося в биоматериале, остальной хром теряется за счет процессов осаждения, фильтрования, соосаждения, например с сульфатом бария, сульфатом свинца и другими веществами, выделяющимися при разрушении серной и азотной кислотами в осадок (при 10 мг хрома в биоматериале с осадком I соосаждается до 36% его, при содержании хрома 2—3 мг он даже не всегда обнаруживается в осадке). Это обстоятельство А. Ф. Рубцов рекомендует учитывать судебно-химику и при специальных заданиях исследовать на наличие хрома не только минерализат, но и осадок I¹.

Минерализат в случае наличия хрома окрашен, как правило, в зеленоватый цвет и содержит плотно приставший к стенкам колбы осадок желтовато-зеленоватого цвета.

Учитывая, что при систематическом судебно-химическом анализе соединения хрома частично теряются за счет неполноты осаждения его аммиаком и при промывании осадка гидрата окиси хрома раствором хлорида аммония, А. Ф. Рубцов рекомендует несколько видоизменить условия обра-

¹ При изолировании хрома обработкой биоматериала хлором в момент выделения граница обнаружения — 1 мг. Определяется 30% хрома (А. Ф. Рубцов).

ботки жидкости раствором аммиака при осаждении сероводородом и в процессе отделения хрома от марганца и цинка. Фильтрат после осаждения сероводородом в кислой среде (фильтрат II) нужно прокипятить несколько минут для удаления сероводорода. К кипящей жидкости добавить несколько капель 0,2% спиртового раствора метилового красного и осторожно (в присутствии железа аммиака расходуется больше). Для полноты осаждения железа раствор следует прокипятить и после этого добавить кислоту или аммиак до желтого окрашивания и затем насыщать сероводородом, как обычно. Жидкость фильтруют горячей, причем комплекс $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ разлагается и хром выпадает в осадок в виде гидрата окиси хрома. Осадок промывают сероводородной водой и обрабатывают азотной кислотой (1 : 2). Азотнокислый раствор выпаривают на кипящей бане, остаток растворяют в воде, количественно переносят в стакан, добавляют несколько капель спиртового раствора метилового красного, 50 мл 20% раствора хлорида аммония, после нагревания до кипения прибавляют водный раствор аммиака до желтого окрашивания. Горячую жидкость быстро фильтруют и осадок промывают 2% кипящим раствором хлорида аммония. Осадок смешивают с натриевой селитрой и содой и сплавляют в муфельной печи при температуре 500—600° — при наличии хрома сплав бывает окрашен в желтоватый или желто-зеленый цвет. Сплав по охлаждении обрабатывают водой, фильтруют и подвергают исследованию. Cr^{3+} при сплавлении окисляют до Cr^{6+} .

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е Cr^{6+} . Полученный водный раствор после обработки водой сплава с натриевой селитрой и содой исследуют на Cr^{6+} следующими реакциями:

1. Каплю раствора смешивают на часовом стекле с раствором ацетата свинца — при наличии Cr^{6+} образуется желтый осадок хромата свинца, растворимый в азотной кислоте и едких щелочах и нерастворимый в уксусной кислоте. Реакцией можно обнаружить до 6 γ Cr^{6+} .

2. Каплю раствора смешивают с каплей раствора нитрата серебра — при наличии Cr^{6+} образуется красный осадок или красное окрашивание. Реакцию можно выполнить как микрокристаллическую, для чего каплю раствора на предметном стекле подкисляют азотной или уксусной кислотой, добавляют 1 каплю раствора нитрата серебра. При рассматривании под микроскопом наблюдаются кристаллы в форме игл, ромбов и прямоугольничков, окрашенных в красный цвет. Открываемый минимум 0,025 γ при предельном разбавлении 1 : 80 000.

3. Хлорид бария при взаимодействии с исследуемым раствором дает при наличии Cr^{6+} желтый осадок хромата бария, растворимый в минеральных кислотах и нерастворимый в уксусной кислоте. Реакцией обнаруживается до 6 γ Cr^{6+} .

4. 2—4 мл 3% перекиси водорода подкисляют соляной кислотой, добавляют туда же 2 мл эфира, вносят при помощи стеклянной палочки исследуемый раствор (1 мл и более) и взбалтывают — при наличии Cr^{6+} слой эфира окрашивается в синий цвет вследствие образующихся надхромовых кислот. Удастся обнаружить 2,6 γ Cr^{6+} в 5 мл раствора при предельной концентрации 1 : 2 000 000. Реакция дает надежные результаты после сплавления с содой и натриевой селитрой только при количествах Cr^{3+} более 3 мг.

5. Роль вспомогательной реакции играет реакция с дифенилкарбазидом. В фарфоровой чашке смешивают 1 объем исследуемого раствора и 2 объема спиртового раствора дифенилкарбазида — при наличии Cr^{6+} появляется красно-фиолетовое окрашивание. Реакция не специфична для Cr^{6+} .

СХЕМА

СИСТЕМАТИЧЕСКОГО СУДЕБНОХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ НА НАЛИЧИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЯДОВ. ОБЪЕКТ РАЗРУШАЮТ СЕРНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТАМИ

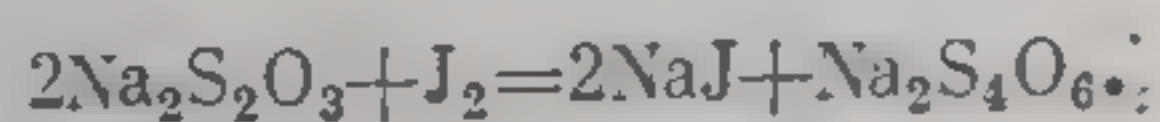
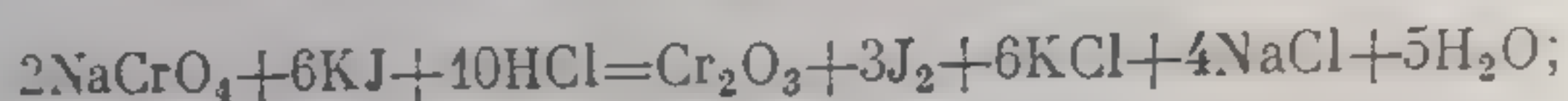
Осадок I		Фильтрат I	
<p>В осадке могут быть $PbSO_4$, $BaSO_4$, $CaSO_4$ (при разрушении костистых рыб. Токсикологического значения не имеет). Осадок исследуют на Ba^{2+}, Pb^{2+} (стр. 289 и 292)</p>		<p>Может содержать соединения As, Sb, Sn, Hg, Cd, Cu, Bi, Ag, Zn, Mn, Cr Удаляют окислитель. Фильтруют. Фильтрат насыщают судебнохимически чистым сероводородом. На другой день при сохранившемся запахе сероводорода фильтруют</p>	
		Осадок II	Фильтрат II
		<p>Может содержать As_2S_3, Sb_2S_5, SnS и SnS_2, HgS, CdS, CuS, Bi_2S_3 и Ag_2S Осадок обрабатывают на фильтре смесью равных объемов 25% раствора NH_4OH и раствора $(NH_4)_2S_n$</p>	
		Осадок III	Фильтрат III
		<p>Может содержать $(NH_4)_3AsS_4$, $(NH_4)_3SbS_4$, $(NH_4)_2SnS_3$ и соли меди. Раствор повторно выпаривают и обрабатывают концентрированной азотной кислотой. Лимонно-желтый остаток сплавляют с натриевой селитрой и содой. Сплав обрабатывают горячей водой, насыщают углекислым ангидридом, фильтруют</p>	
<p>В осадке могут быть HgS, CdS, CuS, Bi_2S_3 и Ag_2S Обрабатывают прямо на фильтре азотной кислотой, разбавленной водой в соотношении 1:1</p>		<p>Могут быть соединения цинка, хрома, марганца. Фильтрат II насыщают сероводородом в аммиачной среде, фильтруют. Прямо на фильтре обрабатывают азотной кислотой (1:5), выпаривают досуха, осаждают аммиаком в присутствии хлорида аммония, фильтруют</p>	
Осадок V	Фильтрат V	Осадок VIII	Фильтрат VIII
<p>HgS и сера. Прямо на фильтре или в большом стакане обрабатывают концентрированной со-</p>	<p>$Cd(NO_3)_2$; $Cu(NO_3)_2$; $Bi(NO_3)_3$; $AgNO_3$. Каплю фильтрата испытывают каплей разведенной соляной кислоты—при получении осадка хлорида серебра обрабатывают соляной кислотой весь фильтрат</p>	<p>Исследуют на Cr^{6+} (стр. 352)</p>	<p>Исследуют на $Mn^{2+}Zn^{2+}$ (стр. 344 и 349)</p>

ляной кислотой в присутствии нескольких кристаллов бертолетовой соли. Если нужно, фильтруют, очень осторожно упаривают на водяной бане, растворяют в воде и исследуют на Hg^{2+} (стр. 326)

Осадок VI	Фильтрат VI	Осадок IV	Фильтрат IV
AgCl отфильтровывают и исследуют, как описано на стр. 302	Фильтрат VI или фильтрат V при отсутствии хлорида серебра выпаривают на водяной бане досуха. Обрабатывают водой, затем аммиаком	Может содержать CuO, Na_3SnO_3 и $NaSbO_3$. Растворяют в концентрированной соляной кислоте и исследуют на Sb^{5+} , Cu^{2+} и Sn^{2+} (стр. 321 и 323)	Может содержать Na_3AsO_4 . Фильтрат сильно подкисляют серной кислотой (1:8) и освобождают от окислителя. Проверяют на полноту удаления окислителя и непытаются на As^{3+} в аппарате Марша (стр. 309)
Осадок VII	Фильтрат VII		
Соединения висмута: растворяют в соляной кислоте и исследуют на Bi^{3+} (стр. 336)	При голубом окрашивании исследуют на Cu^{2+} , а также на Cd^{2+} (стр. 337 и 339)		

В схеме учтены лишь металлы, имеющие наибольшее токсикологическое значение.

Количественное определение хрома. 1. Из определенного количества исследуемой жидкости осаждают (в целях очистки) хромат бария. Последний отфильтровывают через тигель с пористым дном или тигель Гуча, промывают и обрабатывают содой. Раствор помещают в колбу с притертой пробкой, прибавляют к нему 10—20 мл раствора йодида калия, разведенной соляной кислоты и через 15 минут выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. или 0,01 н. раствором тиосульфата натрия. В основу метода положены следующие реакции:



Токсикологическое значение марганца. Соли трех- и шестивалентного хрома имеют широкое применение в различных областях народного хозяйства: в металлургической и кожевенной промышленности (дубление кож), химической, фармацевтической, текстильной, лакокрасочной, керамической и др. Некоторые соединения хрома применяются в сельском хозяйстве. В медицине соединения хрома из-за их высокой токсичности в настоящее время не применяются.

Наиболее ядовиты соли Cr^{6+} —хроматы и бихроматы, причем бихроматы токсичнее хроматов. Соли Cr^{6+} обладают способностью действовать раздражающе и прижигающе на кожу и слизистые оболочки, вызывая изъязвления. Типичным является прободение хрящевой части носовой перегородки. В последнее время установлено, что хром обладает канцерогенным эффектом.

При приемах внутрь наблюдаются ожоги слизистой оболочки рта, пищевода, желудка. Припухание, отечность, окрашивание в желтый цвет слизистой полости рта. Рвота желтыми или зелеными массами, иногда кровавая.

По вопросу о смертельной дозе солей хромовой кислоты в литературе имеются разноречивые данные. Указываются дозы 0,2—0,5—1 г и даже 8 г (Гадамер).

При вскрытии трупов отравившихся отмечают явления отравления едкими веществами и желтое окрашивание слизистых оболочек.

При острых отравлениях хром накапливается в печени, почках, эндокринных железах.

Хром относится к числу элементов, постоянно обнаруживаемых в организме животных и человека. Описанной выше методикой хром, естественно содержащийся в органах трупа человека, при судебнохимическом анализе не обнаруживается.

§ 16. ТАЛЛИЙ, ЕГО ОБНАРУЖЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ¹

Судебнохимические исследования на наличие соединений таллия производятся только при специальных заданиях судебноследственных органов, по указаниям судебномедицинских экспертов или по инициативе судебного химика на основании изучения представленных с вещественными доказательствами материалов дела.

¹ Описание изолирования таллия принадлежит Т. Д. Тулиновой. См. также С. М. Соколов, Труды Военно-медицинской академии имени С. М. Кирова, 1952, стр. 273—275.

Изолируются из биологического материала соединения таллия, как обычно, после разрушения серной и азотной кислотами. После надлежащей обработки они осаждаются сероводородом вместе с другими катионами III аналитической группы, после чего таллий восстанавливается до одновалентного состояния с помощью гидросульфита натрия, а затем обнаруживается и определяется.

Границей обнаружения таллия по описанной методике является 0,25—0,05 мг на 100 г биологического материала.

В случаях изолирования соединений тяжелых металлов и мышьяка обработкой хлором в момент выделения таллий находится не только в фильтрате, но и в осадке вместе с серебром, свинцом и барием в виде хлорида.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е т а л л и я. 1. К 1 капле испытуемого раствора на предметном стекле добавляют каплю 10% раствора соляной кислоты — выпадает осадок хлорида таллия, состоящий из кристаллов, имеющих вид крестов и трехлучевых звездочек, а из менее концентрированных растворов выпадают мелкие кристаллы кубической формы.

2. К другой капле раствора, также на предметном стекле, добавляют каплю 10% раствора йодида калия — выпадает желтый осадок, состоящий из мелких кристаллов в виде кубов.

3. К третьей капле раствора добавляют каплю 1% раствора бихромата калия — выпадает желтый осадок хромата таллия.

Т о к с и к о л о г и ч е с к о е з н а ч е н и е т а л л и я. Соли таллия имеют довольно широкое применение в стекольной промышленности, в производстве вольфрамовых ламп, для приготовления отрав для грызунов, в качестве фунгицидов, в зоотехнике как средство, вызывающее искусственную линьку у животных; в медицине применяются главным образом при кожных заболеваниях для удаления волос.

Доступность солей таллия для некоторых групп населения приводит к отравлениям этими солями. Ядовиты все соединения таллия. Они являются сильными нервными и протоплазматическими ядами. По своему действию напоминают соединения мышьяка и свинца. При отравлении солями таллия типично выпадение волос (облысение). Из других явлений отравления характерны: расстройство функций желудочно-кишечного тракта, рвота, боли в суставах, воспаление почек и др. При острых отравлениях наблюдается потеря сознания, тонические судороги, паралич. Выделение таллия происходит через желудочно-кишечный тракт, почки, причем почками таллий выделяется очень медленно, а кишечником — быстрее.

При судебно-медицинском исследовании трупа и гистологическом исследовании находят кровоизлияния и некроз слизистой оболочки пищеварительного канала, дистрофические и некротические изменения в почках, паренхиматозное перерождение печени и миокарда и другие признаки отравления.

Смертельная доза сульфата таллия, по литературным данным, 0,1—0,2 г, хотя дозы в 0,1—0,2 г могут вызвать явления отравления.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- М. В. Алексеева, Б. Е. Андронов, С. С. Гурвиц, А. С. Житкова.
Определение вредных веществ в воздухе производственных помещений. М., 1954.
Н. В. Лазарев. Химически вредные вещества в промышленности. Ч. II, 1951.
Методическое письмо главного судебно-медицинского эксперта Министерства здравоохранения СССР от 2/III 1949 г. по открытию и определению малых количеств ртути и тетраэтилсвинца при судебно-химических исследованиях.
Методическое письмо главного судебно-медицинского эксперта Министерства здравоохранения СССР по проведению проверочной реакции на мышьяк при судебно-химических исследованиях. М., 1954.

Методическое письмо главного судебно-медицинского эксперта Министерства здравоохранения СССР подробному обнаружению и определению свинца при судебно-химических исследованиях. М., 1956.

Методическое письмо главного судебно-медицинского эксперта Министерства здравоохранения СССР по ускоренному удалению остатков азотной и азотистой кислот из жидкостей, полученных после разрушения органических веществ, при судебно-химических исследованиях. М., 1952.

Методическое письмо главного судебно-медицинского эксперта подробному обнаружению и определению мышьяка при судебно-химических исследованиях. М., 1956.

Методическое письмо главного судебно-медицинского эксперта Министерства здравоохранения СССР по изолированию, обнаружению и определению марганца при судебно-химических исследованиях. М., 1956.

Методическое письмо главного судебно-медицинского эксперта Министерства здравоохранения СССР по изолированию, обнаружению и определению соединений цинка при судебно-химических исследованиях. М., 1956.

Методическое письмо главного судебно-медицинского эксперта Министерства здравоохранения СССР по изолированию, обнаружению и определению кадмия при судебно-химических исследованиях. М., 1958.

Раздел V

ГРУППА ВЕЩЕСТВ, ИЗОЛИРУЕМЫХ ИЗ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА С ПОМОЩЬЮ ДИАЛИЗА (ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОДОЙ)

К группе веществ, изолируемых с помощью диализа, относятся прежде всего минеральные кислоты — серная, соляная, азотная, затем щелочи — едкий натр, водный раствор аммиака (редко едкое кали) и некоторые щелочные соли ядовитых кислот. В настоящее время из последних имеют токсикологическое значение главным образом нитрит натрия (реже — нитрит калия), нитраты натрия и аммония (реже — нитрат калия) и хлорат калия.

Исследование на эти вещества производится тогда, когда предварительные испытания (например, указания на присутствие минеральных кислот или едких щелочей) дают для этого основания или материалы дела указывают на возможность отравления перечисленными веществами. В случае перехода едких щелочей в углекислые, а свободных минеральных кислот в их соли их обнаружение делается невозможным, так как углекислые щелочи и соли минеральных кислот (хлористоводородной, серной и т. д.) являются составными частями организмов.

Объектами исследования на наличие этой группы веществ являются содержимое желудка, рвотные массы, остатки пищи и пр. При исследовании на соли «ядовитых» кислот к перечисленным объектам следует отнести также и печень.

I. МЕТОДИКА ИЗОЛИРОВАНИЯ

Исследуемый объект смешивают с небольшим количеством дистиллированной воды до образования густой жидкости (способной, однако, фильтроваться) и смесь фильтруют. Для быстроты фильтрования, что является весьма важным, удобно применять воронку с пористым дном и водоструйный насос. Фильтрат используется далее для анализа. При исследовании на растворимые в воде соли удобно для отделения белковых веществ подвергнуть смесь (даже до фильтрования) диализу.

Простейшим диализатором является стакан с отрезанным дном. Верх стакана затягивают пергаментной бумагой, перевертывают и наливают в него исследуемый фильтрат (или смесь объекта с водой до фильтрования). Далее такой диализатор опускают в более широкий стакан (или кристаллизатор) с дистиллированной водой. Уровень жидкостей в обоих стаканах должен быть одинаковым. Спустя 4—6 часов жидкость в наружном стакане вновь заменяют дистиллированной водой. Операцию повторяют несколько раз. Слитые вместе диализаты выпаривают на водяной бане до 5—10 мл и исследуют на наличие кислот, щелочей и солей ядовитых кислот.

II. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАЛИЗАТА (ИЛИ ВОДНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ)

§ 1. МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

Общие указания на возможность присутствия минеральных кислот даны при описании предварительных проб. Они состоят в следующем.

1. Посинение красной бумажки конго (реакцию удобнее вести на белой фарфоровой пластинке или в фарфоровой чашке). Необходимо также сравнивать с бумажкой конго, смоченной водой.

2. Покраснение жидкости от капли тропеолина.

3. Покраснение от диметиламиноазобензола.

4. Позеленение (или — при больших концентрациях кислоты — пожелтение) метилвиолета.

Эти испытания и ведут к необходимости исследования на отдельные кислоты. Сущность исследования на отдельные кислоты заключается не в обнаружении аниона кислот (например, SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-), так как эти ионы являются нормальной составной частью организмов, а в нахождении их в связи с ионами водорода, т. е. в обнаружении свободных кислот, что может быть осуществлено лишь перегонкой их. Ввиду того что некоторые из кислот, например серная, перегоняются при очень высокой температуре, часто применяют их восстановление в более летучие соединения. Так, серную кислоту переводят в сернистую, летучую в виде ангидрида SO_2 , азотную кислоту — в окислы азота.

Необходимо отметить, что при наличии свободной серной кислоты при простой перегонке вследствие постоянного присутствия хлоридов из объекта исследования перегоняется хлористый водород:



В силу этого исследование на наличие кислот необходимо начинать с серной кислоты.

Токсикологическое значение минеральных кислот велико. Эти кислоты имеют очень широкое применение в различных областях промышленности и в быту. Они легко доступны широким слоям населения, которое знакомо с их свойствами. Отсюда возникает возможность как случайных, так и умышленных отравлений кислотами. Применение минеральных кислот в промышленности при недостаточной заботе о технике безопасности ведет к поступлению кислот в том или ином виде в воздух производственных предприятий и к отравлению ими.

При острых отравлениях кислотами, принятыми внутрь, наблюдаются жжение и сильная боль во рту, глотке, пищеводе, желудке, а также рвота, иногда с примесью крови. Позднее рвотные массы напоминают по цвету кофейную гущу вследствие превращения гемоглобина в гематин и могут содержать клочки слизистой оболочки пищевода или желудка. Может иметь место ожог кожи лица. Слизистая оболочка рта, зева, глотки обычно ярко-красная, отечная, с сероватыми или желтоватыми пленками омертвевшей ткани, местами кровоточит. Вследствие сильной боли может наступить шок. Смерть при отравлении кислотами может наступить в первые дни от шока или перфорации желудка или позднее — от осложнений, вызванных отравлением (сужение пищевода или желудка и последствия этого сужения).

Патологоанатомическая картина сходна при отравлении всеми минеральными кислотами. Наиболее глубокие анатомические изменения вызывает серная кислота. На месте действия кислоты наблюдаются воспаление, ожог или омертвление. Струп окрашен в бурый (при серной кислоте) или желтый (при азотной кислоте) цвет. Возникают рубцы, а также изменения в паренхиматозных органах: почках, печени, поджелудочной железе.

Смертельной дозой при приемах внутрь являются для серной кислоты — 5 г (Н. В. Попов), для азотной кислоты — 8 г (О. И. Глазова), для соляной кислоты — около 15 г (Н. В. Попов), для нитратов — 5—9 г (Гадамер).

1. Серная кислота (Acidum sulfuricum)

Широко применяется в промышленности и в быту. Например, в зимнее время стаканы с серной кислотой помещают между рамами для поглощения влаги из воздуха во избежание замерзания стекол. Известны криминальные случаи обливания серной кислотой, что приводит к судебномикемическому исследованию одежды, белья и пятен на них. Имели также место отравления, связанные с преступной небрежностью, — хранением серной

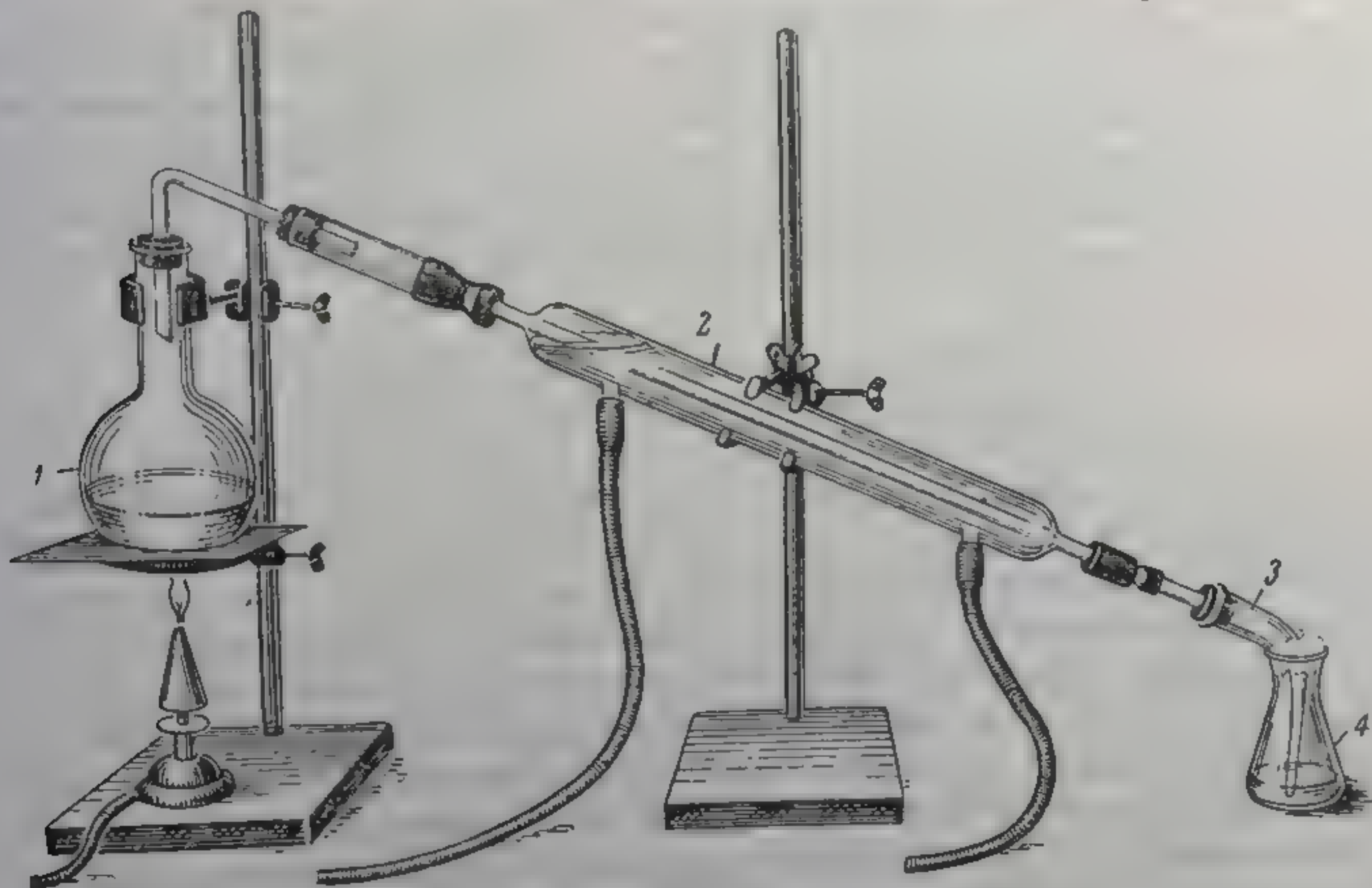


Рис. 62. Прибор для отгонки кислот.
1—колба; 2—холодильник; 3—аллонж; 4—приемник.

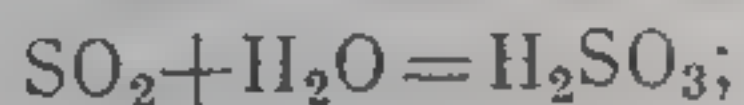
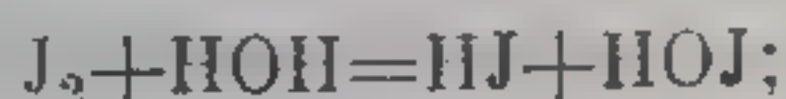
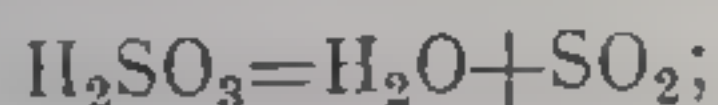
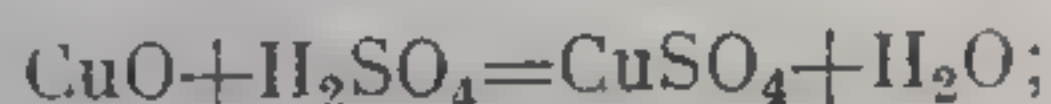
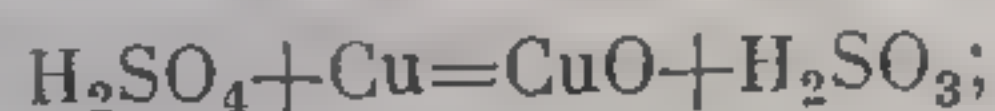
кислоты, вылитой из стаканов, стоявших между рамами для поглощения влаги воздуха, в бутылки из-под вина, имеющих винные этикетки. В воздухе производственных предприятий серная кислота находится в виде «тумана». Предельно допустимой концентрацией ее является 0,002 мг/л. Обнаруженное серной кисло-

Качественное обнаружение серной кислоты. 1. Характерным признаком концентрированной серной кислоты является обугливание углеводов.

2. Добавление к кислой жидкости раствора соли бария приводит к образованию обильного осадка сульфата бария; это показывает на наличие иона сульфата, но не указывает на наличие свободной серной кислоты. Для определения свободной кислоты применяют специальный прибор

3. Для отгонки свободной кислоты применяют специальный прибор (рис. 62). Жидкость помещают в соответствующего размера колбу 1, вносят в нее медные опилки и плотно соединяют изогнутой трубкой с холодильником 2, снабженным аллонжем 3. Конец аллонжа опускают в приемник 4, в котором находится раствор йода в присутствии концентрированного раствора йодида калия. Колбу нагревают на бане с цилиндрическим маслом до температуры, при которой начинается реакция меди с кислотой, что будет заметно по поглощению йода в приемнике. Если раствор йода начнет обесцвечиваться, добавляют новый раствор йода. Когда раствор йода перестанет изменяться в цвете, отнимают приемник, не прекращая

нагревания, подкисляют жидкость разведенной соляной кислотой, нагревают до удаления йода и прибавляют раствор хлорида бария: выпадение осадка сульфата бария укажет на наличие серной кислоты:



Количественное определение серной кислоты. Определенную часть водного извлечения титруют 0,1 н. раствором едкого натра с индикатором метиловым оранжевым, изменяющим цвет только в присутствии сильных (минеральных) кислот. Далее в определенной части извлечения определяют количество сульфата путем осаждения его в виде сульфата бария и взвешивания. Найденные количества серной кислоты сопоставляют.

2. Азотная кислота (*Acidum nitricum*)

Токсикологический и судебнохимический интерес представляют как азотная кислота, так и соли ее — нитраты натрия и калия. В организме нитраты превращаются в еще более ядовитые нитриты. Отравления нитратами могут иметь место в результате смешения их с другими солями. При широком распространении нитратов в природе и пище (нитрат калия применяется при засолке мяса) нахождение их может иметь значение лишь при больших количествах обнаруженных нитратов. Азотная кислота (точнее, ее окислы) может быть причиной и производственных отравлений при ее производстве и применении. Предельно допустимой концентрацией окислов азота в воздухе является 0,005 мг/л при пересчете на N_2O_5 .

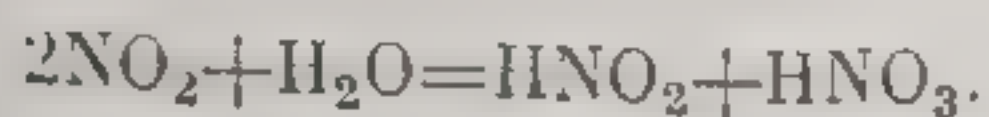
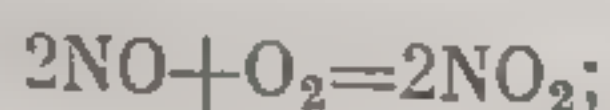
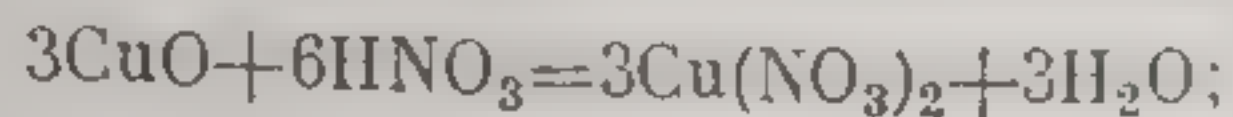
Качественное обнаружение азотной кислоты. 1. Свободная азотная кислота при достаточной концентрации фиксируется на белковых объектах, окрашивая их в желтый цвет, переходящий от аммиака в оранжевый (ксантопротеиновая реакция).

2. Часть исследуемой жидкости выпаривают досуха с шерстяными нитками: при этом шерсть (белковое вещество) окрашивается в желтый цвет, переходящий от аммиака в оранжевый (свободная азотная кислота). Кроме азотной кислоты, окрашивает шерсть в желтый цвет и пикриновая кислота. Отличием последней служит окрашивание самой жидкости в желтый цвет, а также окрашивание шерсти при кипячении с разведенными растворами.

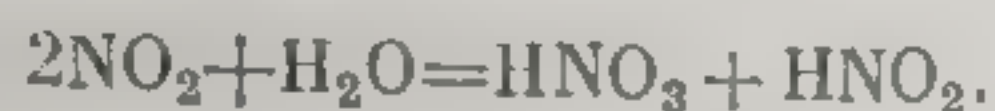
3. Каплю исследуемой жидкости смешивают с 2—3 каплями раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте: получается синее окрашивание. Такое же окрашивание дают соли азотной и азотистой кислот, а также другие окислители.

4. В колбу, соединенную с холодильником и трубкой для пропуска воздуха, доходящей до дна колбы, помещают исследуемую жидкость и медные опилки. Конец холодильника опускают в колбу с водой. Колбу нагревают в бане с цилиндрическим маслом и выпаривают жидкость почти досуха. При достаточной концентрации азотной кислоты начинается восстановление ее медью в окись азота NO , которая с воздухом дает двуокись азота NO_2 , образующую оранжевые пары. Последняя, растворяясь в воде,

дает азотную и азотистую кислоты, которые и обнаруживают:



Определение окислов азота в воздухе производственных помещений. Окислы азота NO_2 и N_2O_4 при поглощении водой или щелочью образуют равные количества молекул HNO_3 и HNO_2 :



Обнаружение и определение окислов азота в воздухе основано на следующем: а) отборе проб воздуха, например, в эвакуированные бутылки; б) окисления NO в NO_2 ; в) поглощении окислов азота слабым раствором едкого кали или едкого натра; г) переводе нитрита калия или нитрита натрия с помощью реактива Грисса¹ в азокраситель; д) колориметрическом определении полученного азокрасителя.

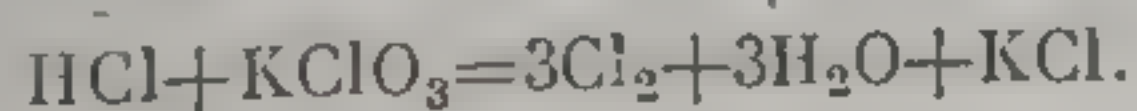
3. Соляная кислота (*Acidum muriaticum*)

Соляная кислота широко применяется в промышленности, в частности в химической промышленности, в технике, в медицине. В виде так называемой «паяльной кислоты» — раствора хлорида цинка в соляной кислоте — встречается в быту и неоднократно являлась причиной отравлений. В воздухе производственных помещений соляная кислота находится либо в виде хлористого водорода, либо в виде «тумана». Предельно допустимая концентрация 0,01 мг/л.

Качественное обнаружение соляной кислоты. 1. Водное извлечение, или диализат, исследуют реакцией на Cl^- . Образование обильного осадка хлорида серебра делает необходимым дальнейшее исследование на свободную соляную кислоту².

2. Часть водного извлечения помещают в колбу, соединенную с нисходящим холодильником и приемником. Колбу нагревают (лучше на бане с цилиндрическим маслом). Из соляной кислоты сначала отгоняется вода: когда содержание хлористого водорода дойдет до 10%, начинает перегоняться соляная кислота, поэтому жидкость должна быть выпарена досуха.

Дистиллят исследуют на наличие хлористого водорода: а) при помощи раствора нитрата серебра (обнаружение Cl^-); б) по выделению хлора при нагревании с хлоратом калия:



Количественное определение соляной кислоты³. Определенную часть водного извлечения подвергают перегонке, как описано выше, досуха. В дистилляте определяют количество хлористого водорода (понов хлора) титрованием по Фольгарду или весовым путем, взвешивая хлорид серебра. В случае присутствия в дистилляте

¹ Приготовление реактива см. на стр. 368.

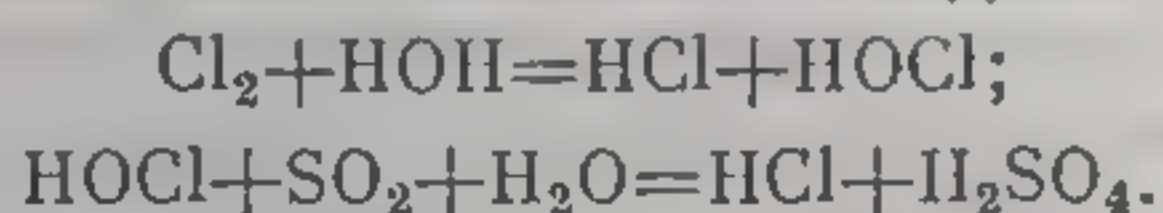
² Вследствие возможности образования соляной кислоты из хлоридов при наличии свободной серной кислоты сначала необходимо произвести испытание на серную кислоту, а затем на соляную.

³ Количественное определение хлористого водорода важно, чтобы судить о том, имеется ли в данном случае (например, в рвотных массах) введенная кислота, а не соляная кислота желудочного сока (0,1 — 0,2%). Последняя обыкновенно в содержимом желудка трупа уже нейтрализована.

сероводорода образовавшийся хлорид серебра отфильтровывают, растворяют на фильтре в 10% растворе аммиака, затем полученную жидкость подкисляют азотной кислотой и выделившийся хлорид серебра отфильтровывают и определяют количественно.

Обнаружение и определение хлористого водорода в воздухе производственных помещений. 25—50 л воздуха медленно протягивают при помощи аспиратора через 2—3 поглотителя с водой так, чтобы можно было считать пузырьки. По окончании операции жидкость из промывных склянок, имеющую кислую реакцию, сливают вместе, склянки обмывают дистиллированной водой и определяют общее количество хлористого водорода нефелометрически в виде хлорида серебра. Присутствие в воздухе пыли и других загрязнений, нерастворимых в воде, мешает определению. Особенно затрудняется пользование нефелометром. В этих случаях фильтрование пробы иногда достигает цели.

Необходимо проделать слепой опыт с исследуемой жидкостью без добавления нитрата серебра. Присутствие в воздухе окисляющихся веществ (что имеет место в воздухе городов и фабричных помещений), прежде всего сернистого ангидрида, распространяемого дымом, ведет к гидролизу свободного хлора, что повышает количество иона хлора (хлористого водорода). Такой гидролиз имеет место при повышении концентрации реагирующих компонентов в поглотителях с водой:



В этих случаях необходимо определить количество SO_2 в воздухе и вычесть из найденного количества иона хлора (хлористого водорода) количество, эквивалентное найденному количеству SO_2 (SO_2 эквивалентна 2HCl). В более ответственных случаях может быть поставлен вопрос об определении окисляемости воздуха при помощи гипохлорита натрия NaOCl и, таким образом, определении количества хлористого водорода, получающегося гидролизом хлора в присутствии органических веществ.

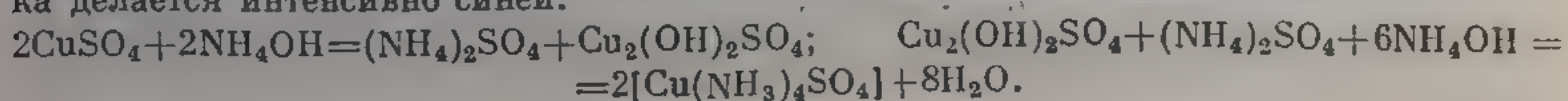
§ 2. ЕДКИЕ ЩЕЛОЧИ

Для определения наличия едких щелочей (при щелочной реакции на лакмус) к вытяжке прибавляют несколько капель фенолфталеина, а затем избыток хлорида бария: сохранение розовой окраски наблюдается в присутствии едких щелочей — NaOH , KOH , NH_4OH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Необходимо предварительно убедиться, что посуда (пробирки) не сообщает дистиллированной воде щелочной реакции вследствие извлечения из стекла едких щелочей.

1. Аммиак

Качественное обнаружение аммиака. Посинение красной лакмусовой бумажки от паров вытяжки является основным испытанием. Вытяжку помещают в колбу с пробкой, к нижней поверхности которой прикреплены три бумажки: красная лакмусовая бумажка, бумажка, смоченная раствором сульфата меди¹, и бумажка, смоченная щелочным раствором ацетата свинца, для чего к раствору ацетата свинца прибавляют раствор едкого натра до растворения образующегося осадка.

¹ Берут разведенный раствор, имеющий лишь слабую окраску, которая от аммиака делается интенсивно синей:



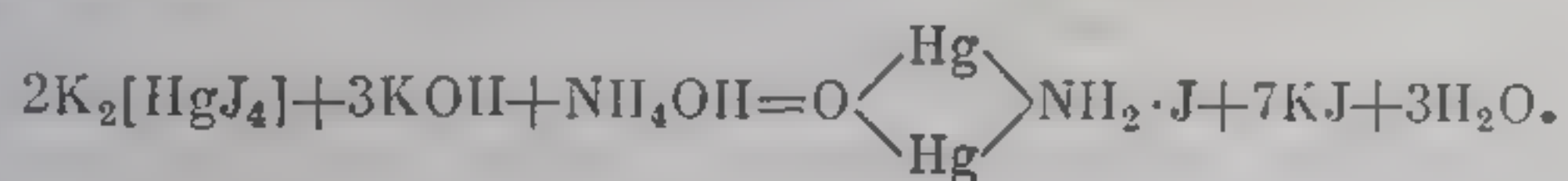
Жидкостью смачивают полоски фильтровальной бумаги и высушивают. Посинение двух первых бумажек укажет на наличие аммиака. Почернение свинцовой бумажки укажет на наличие сероводорода и, следовательно, на процесс гниения; последнее делает уже невозможным открытие введенного аммиака. Образование аммиака может происходить также при наличии едких щелочей (NaOH, KOH), выделяющих аммиак из его солей и белковых тел.

Токсикологическое значение аммиака. Водный раствор аммиака широко применяется в различных областях промышленности и в быту. Неоднократно имели место отравления при приеме раствора аммиака внутрь как в результате несчастного случая, так и с целью самоотравления. Обстоятельства дела в таких случаях обычно бывают настолько ясны не только для врача, но и для следственных органов, что вопроса о судебнохимическом исследовании не возникает. Острые отравления аммиаком на производстве могут быть связаны с авариями аппаратуры, трубопроводов и т. п., когда аммиак попадает в рабочее помещение. Предельно допустимая концентрация аммиака в воздухе 0,02 мг/л.

Обнаружение и количественное определение аммиака в воздухе производственных помещений. Развешивание в помещении красных лакмусовых бумажек и бумажек, смоченных разведенным раствором сульфата меди, может служить для определения присутствия аммиака, а скорость и степень их изменения могут дать некоторое представление о его количестве.

Для количественного определения необходимый объем воздуха медленно протягивают (так, чтобы можно было считать пузырьки) при помощи аспираторов через поглотители с 0,1 н. раствором серной кислоты и титруют.

Другим методом количественного определения аммиака является колориметрический метод, основанный на реакции:



2. Едкий натр и едкое кали

О количестве едкой щелочи дает указание титрование определенной части водной вытяжки объекта по осаждению углекислых щелочей хлоридом бария. Для решения вопроса о катионе (Na⁺, K⁺ или Ca²⁺) сравнивают количества выпавших осадков от пиросурьмянокислого калия, виннокаменной кислоты и оксалата аммония. Количественное исследование затрудняется тем, что ионы этих металлов являются составными частями организма.

Токсикологическое значение щелочей. На первом месте по частоте отравлений стоит едкий натр (каустическая сода), имеющий широкое применение в технике. Растворы едкого натра (щелок) неоднократно служили причиной отравлений. Отравления едким кали встречаются редко. Негашеная известь CaO и гашеная известь Ca(OH)₂, несмотря на доступность, по-видимому, редко фигурируют в качестве ядов.

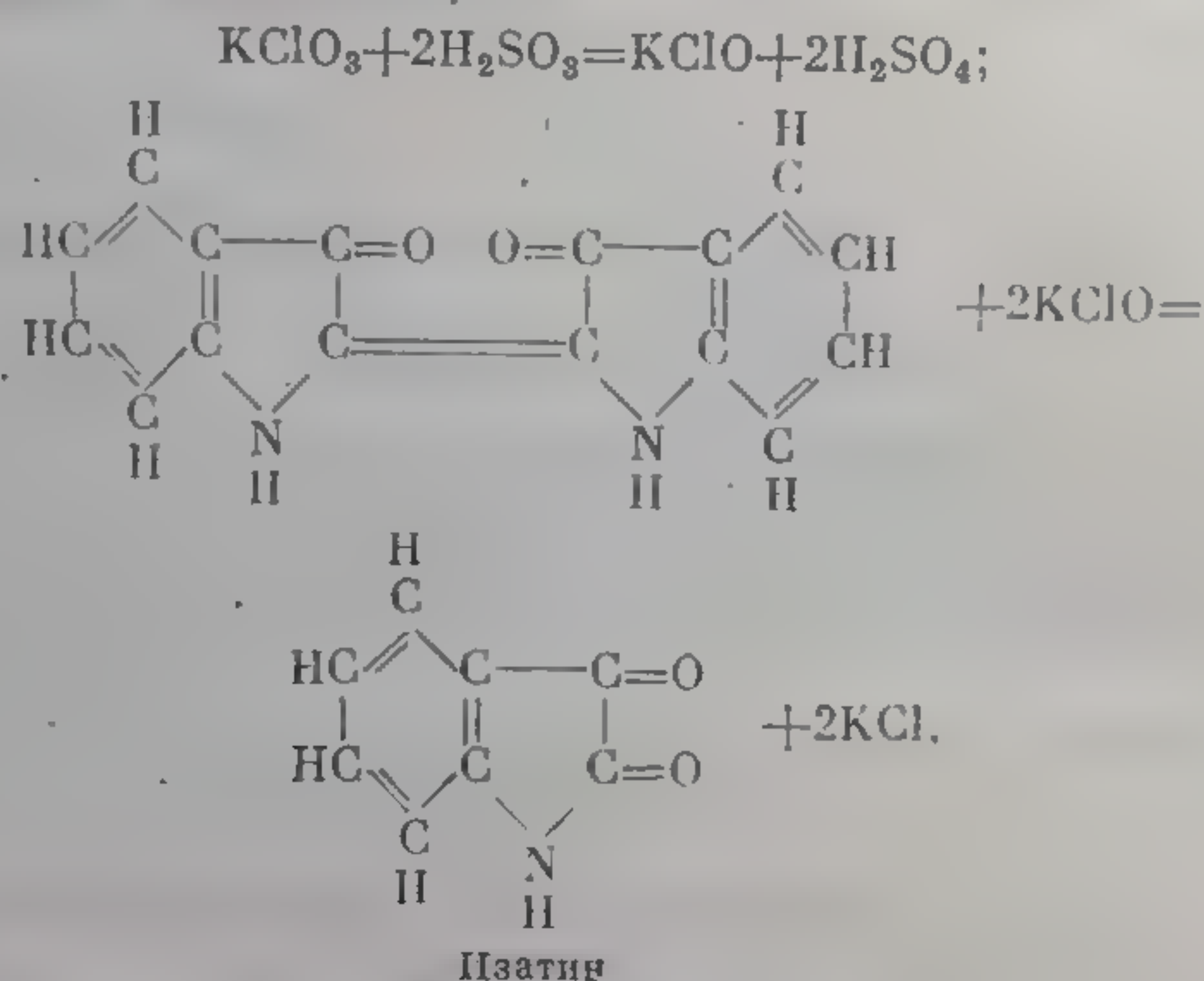
§ 3. ЩЕЛОЧНЫЕ СОЛИ «ЯДОВИТЫХ» КИСЛОТ

Из щелочных солей «ядовитых» кислот наибольшее токсикологическое значение имеют соли хлорноватой кислоты (преимущественно хлорат калия KClO₃) и азотистой кислоты (нитриты). Некоторое токсикологи-

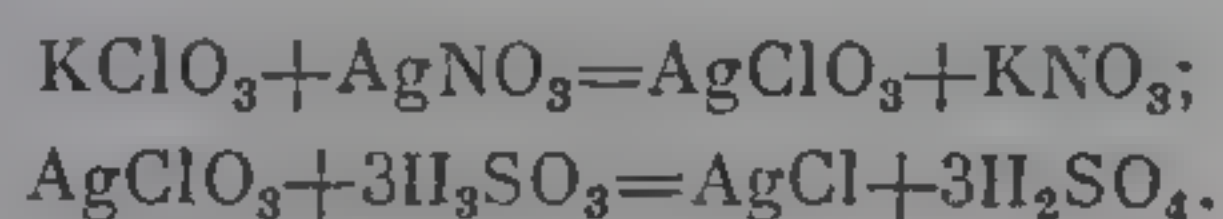
ческое значение имеют соли щавелевой кислоты (в больших количествах) и сама кислота и, наконец, борная кислота и ее соли (бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) — имеющие лишь санитарное значение. Водное извлечение подвергают исследованию на перечисленные вещества обыкновенно при соответствующих указаниях в материалах дела.

1. Хлорноватокислые соли (хлораты)—бертолетова соль, KClO_3 .

Качественное обнаружение бертолетовой соли. 1. Часть водного извлечения подкрашивают несколькими каплями раствора индигокармина (или раствора индиго в серной кислоте) и прибавляют по каплям раствор сернистой кислоты (подкисленный раствор кислого сульфита натрия NaHSO_3) — синее окрашивание исчезает, переходя в желтое или при малых количествах — в желто-зеленое. Реакция основана на восстановлении сернистой кислотой хлорноватой кислоты в хлорноватистую, которая и окисляет индиго в изатин:



2. К части вытяжки прибавляют раствор нитрата серебра, отфильтровывают осадок хлорида серебра (при наличии хлоридов), испытывают на полноту осаждения, прибавляют избыток разведенной азотной кислоты и по каплям раствор сернистой кислоты: образуется осадок хлорида серебра вследствие восстановления хлората серебра:



Полученный осадок в отличие от сульфита серебра Ag_2SO_3 нерастворим в азотной кислоте, но вполне растворяется в избытке аммиака.

3. К части вытяжки прибавляют соляную кислоту и нагревают. Происходит выделение хлора:



Хлор определяют по образованию желтых паров и по выделению свободного йода из йодида калия, для чего смачивают бумажку йодидом калия и крахмальным клейстером.

Количественное определение бертолетовой соли. В отмеренном количестве вытяжки определяют количество ионов хлора (хлоридов) по Фольгарду. Затем в другой части вытяжки с помощью раствора сернистой кислоты восстанавливают хлорат в хлорид и снова

титруют. Разница двух титрований дает количество хлора, соответствующее хлорату (один атом хлора соответствует молекуле хлората, на который найденное количество и пересчитывают).

Обнаружение хлоратов в моче. При отравлении бертолетовой солью моча отравленного обычно окрашена в темный, почти черный цвет. В случаях направления мочи на судебнохимическое исследование ее сгущают выпариванием до небольшого объема, слабо подкисляют разведенной азотной кислотой, осаждают хлориды нитратом серебра, фильтруют, испытывают фильтрат на полноту осаждения, восстанавливают хлораты в хлориды при помощи сернистой кислоты, добавляют азотную кислоту и раствор нитрата серебра. Полученный осадок хлорида серебра взвешивают и по его количеству вычисляют количество хлората. Молекула хлорида серебра соответствует молекуле бертолетовой соли.

Обнаружение хлоратов в пыли помещений. Для обнаружения бертолетовой соли в пыли рабочих помещений пыль собирают на листы глянцевой бумаги определенного размера, оставляют на сутки, пыль сметают, взвешивают и с ней проводят качественные и количественные исследования по описанному выше.

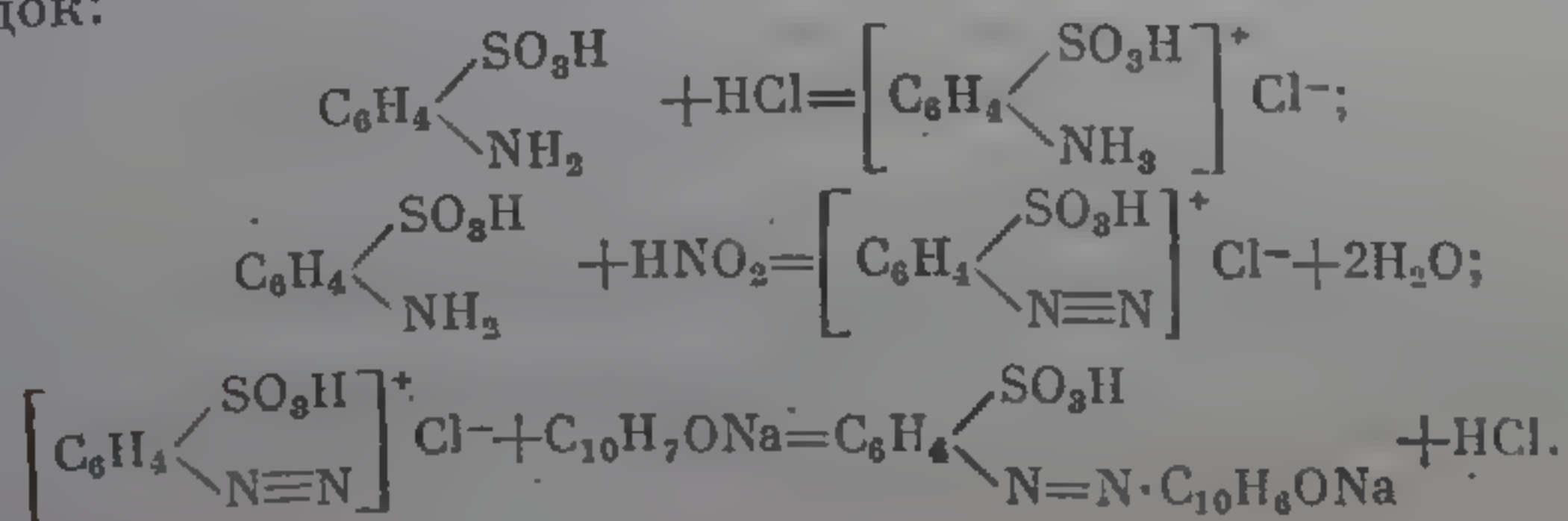
Токсикологическое значение бертолетовой соли. Вследствие значительной ядовитости бертолетовой соли отравления ею могут иметь место. Описаны случаи применения бертолетовой соли с целью производства аборта, что вело к смертельным отравлениям. Смерть часто наступает через несколько дней. В литературе описаны случаи, когда люди погибали значительно позднее от развившегося на почве отравления воспаления почек. В этих случаях процессы восстановления бертолетовой соли в организме не дают возможности обнаружить хлорноватую кислоту в водном извлечении из частей трупа. Приобретает большое значение обнаружение бертолетовой соли в моче отравленного в первые дни после отравления.

Наблюдались случаи отравлений, повлекшие за собой судебные процессы, при смешении хлорноватокислого натрия (хлората натрия, *Natrium chlorat* — по немецкой терминологии) с хлоридом натрия. Лица медицинского персонала, не знакомые с терминологией лекарственных средств на иностранных языках, но получившие в свои руки препараты с иностранными надписями, часто пишут по-латыни сокращенно *Natrium chlorat*, вместо *Natrium chloratum*, что и приводит к ошибкам.

2. Нитриты

Качественное обнаружение нитритов

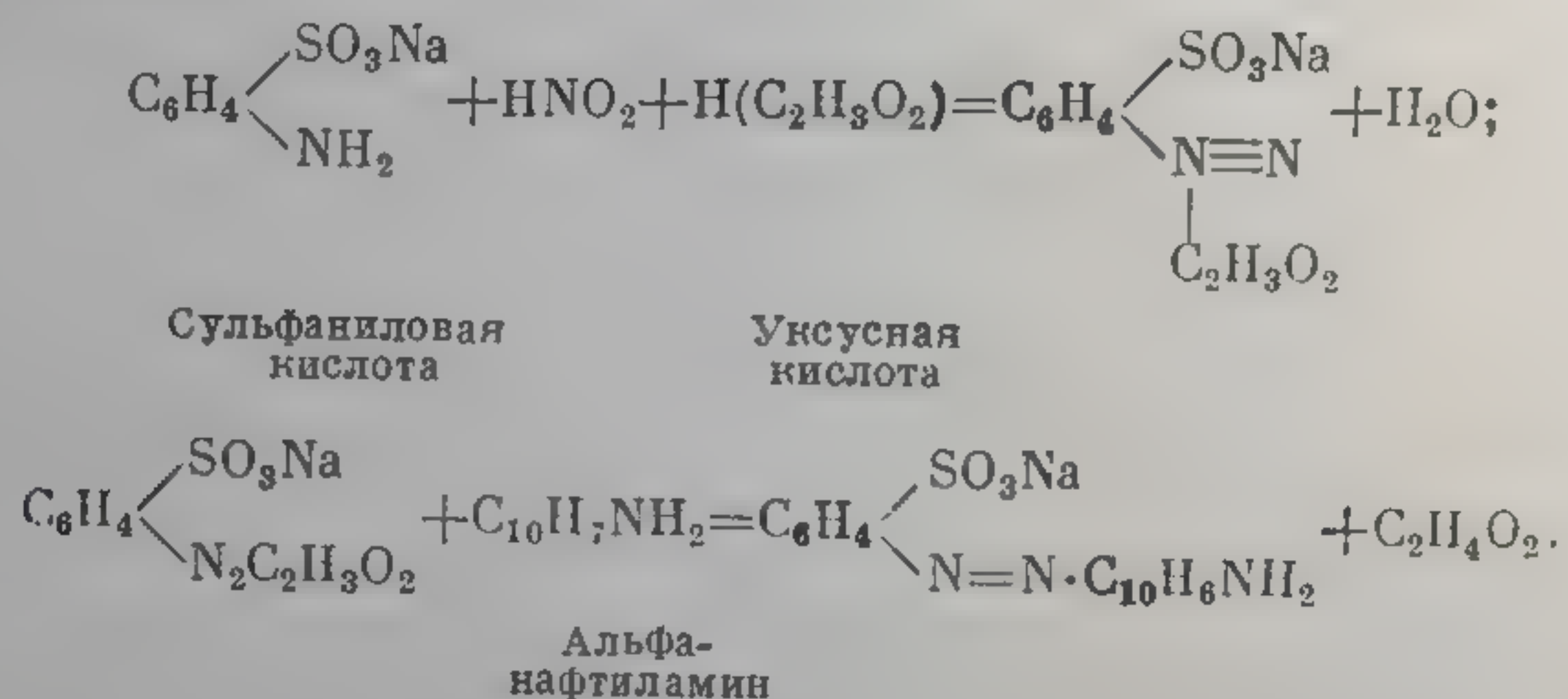
1. **Исследование водного извлечения.** а) К части извлечения прибавляют растворы сульфаниловой кислоты или паранитроанилина и соляной кислоты и взбалтывают. Спустя 10 минут подщелачивают едким натром и прибавляют свежеприготовленный раствор бета-нафтола в едком натре; получается оранжево-красное окрашивание или осадок:



б) Другой вариант образования азокрасителя заключается в следующем. К части жидкости прибавляют реактива Грисса; появляется темно-красное (с образованием осадка), красное или розовое окрашивание. Степень окраски дает возможность приблизительно судить, находятся ли в исследуемой жидкости лишь следы нитритов, мало или много их и в зависимости от этого подготовить к количественному определению стандартные растворы большей или меньшей концентрации.

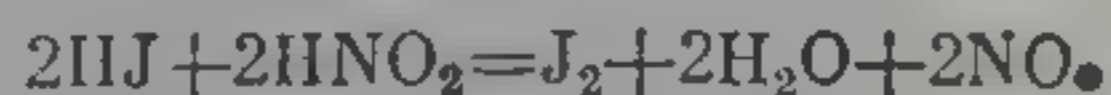
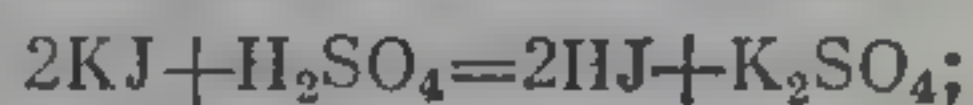
Приготовление реактива Грисса: а) 0,5 г сульфаниловой кислоты растворяют в 150 мл разведенной уксусной кислоты; б) 0,1 г альфа-нафтиламина растворяют в 20 мл воды, раствор фильтруют и смешивают со 150 мл разведенной уксусной кислоты. Перед употреблением смешивают равные объемы обоих растворов. Наблюдают, не произойдет ли порозовение раствора вследствие попадания следов азотистой кислоты, например из воздуха.

Ход реакции:



II. Перегонка водного извлечения. Водную вытяжку помещают в колбочку, соединенную с нисходящим холодильником, конец которого опущен в разведенный раствор едкого натра. Вытяжку подкисляют разведенной уксусной кислотой (кислоту берут слабую, чтобы не выделить азотную кислоту из нитратов, так как далее азотная кислота может восстановиться в азотистую кислоту) и, пропуская из аппарата Киппа ток углекислого ангидрида, отгоняют ангидрид азотистой кислоты.

Сдистиллятом делают следующее: 1) реакции I а или б; 2) часть дистиллята подкисляют и прибавляют раствор йодида калия, подкисленного разведенной серной кислотой и смешанного с крахмальным клейстером: при наличии азотистой кислоты тотчас же получается синее окрашивание:



Предварительно нужно убедиться, что сам йодид калия не вызывает при подкислении посинения крахмального клейстера вследствие содержания в йодиде калия соли йодноватой кислоты (KJO_3).

Такой путь исследования является единственно возможным при анализе внутренних органов трупа, так как более чувствительный привел бы к обнаружению следов нитритов, распространенных почти всюду: в слюне, в частях растений, например в свежей капусте, в земле, а следовательно, и в пыли. Следы азотистой кислоты (окислов азота) всегда находятся и в воздухе лабораторий, поэтому необходимо соблюдать особую осторожность и поставить слепой опыт.

III. Исследование твердой соли. 1. К твердой соли прибавляют уксусную кислоту: выделяются окислы азота в виде оранжевых удушливых паров.

2. Делают реакции I (а или б — образования азокрасителя).

3. Делают реакцию II₂ (выделение йода).

4. Определяют, имеются ли ионы Cl^- (наличие хлоридов).

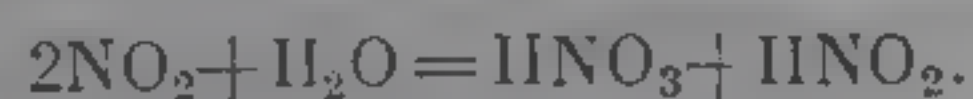
5. Производят реакции на ионы Na^+ и K^+ . На ионы натрия ставят реакцию образования пиросурьмянокислого натрия. К раствору соли прибавляют раствор пиросурьмянокислого калия $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ — появляется кристаллический осадок. На ионы калия производят реакцию образования комплексной соли $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. К 1—2 мл 5—10% испытуемого раствора соли (при нахождении нитрита предыдущими реакциями) добавляют в избытке 30% раствор нитрита натрия и уксусную кислоту до ясно кислой реакции. При содержании K^+ жидкость образует муть или осадок.

Положительный результат реакции на K^+ и реакции на Cl^- говорит за наличие хлорида калия (ядовитое вещество).

Количественное определение нитритов. Для определения небольших количеств азотистой кислоты удобен колориметрический метод. Для приготовления стандартных растворов пользуются нитритом серебра AgNO_2 . Для этого раствор нитрата серебра смешивают с раствором нитрита натрия, который не должен содержать хлоридов и карбонатов. Выделившийся кристаллический осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, перекристаллизуют из горячей воды, свободной от следов нитритов, и высушивают в темноте в эксикаторе над хлоридом кальция до постоянного веса. Отвешивают 0,4050 г нитрита натрия, растворяют в горячей воде, прибавляют 0,2—0,3 г хлорида натрия и разводят водой до 1 л. 100 мл отстоявшегося раствора помещают в литровую колбу и снова разводят водой до 1 л; 1 мл последнего раствора содержит 0,01 мг азотистого ангидрида N_2O_3 . Из этого раствора готовят разведенные стандартные растворы с различным содержанием N_2O_3 в объеме, одинаковом с испытуемой жидкостью. Прибавляют одинаковые количества реактива Грисса (стр. 368) и сравнивают окраску испытуемой жидкости с окраской стандартных растворов.

Токсикологическое значение нитритов. Применение нитрита натрия при приготовлении азокрасителей (диазотирования) делает возможным поступление его в посторонние руки, в связи с чем создается возможность отравлений. Такие отравления периодически имели место в связи с применением нитрита натрия вместо хлорида натрия в пищу.

Поступление азотистого ангидрида N_2O_3 и других окислов азота, преимущественно двуокиси азота NO_2 , в воздух помещений на некоторых производствах может вызвать профессиональные отравления. При соприкосновении с водой (а следовательно, и с влажными слизистыми оболочками людей) двуокись азота NO_2 переходит в азотную и азотистую кислоты:



Следовательно, действие окислов азота, в частности NO_2 , сводится к действию азотной и азотистой кислот.

Помощь судебной химии исследованию при подозрении на отравления хлоратами, нитритами и другими веществами, оказывающими влияние на кровь (способствующими, например, превращению гемоглобина в метгемоглобин) может оказать спектроскопический анализ крови.

Раздел VI

ГРУППА ВЕЩЕСТВ, ТРЕБУЮЩИХ ПРИМЕНЕНИЯ ОСОБЫХ МЕТОДОВ ИЗОЛИРОВАНИЯ

Группа веществ, требующих применения особых методов изолирования, немногочисленна. Сюда относятся те из них, которые по методу своего изолирования не вошли в предыдущие разделы, т. е. рассмотренный нами ДДТ, который для своего изолирования из биоматериала требует извлечения эфиром, и тетраэтилсвинец, который по методу своего изолирования может быть отнесен и к веществам, перегоняемым с водяным паром, и к веществам, экстрагируемым подкисленным спиртом или подкисленной водой, и даже к веществам, требующим предварительного разрушения биоматериала. К этой же группе веществ нужно отнести производные фтористо- и кремнефтористоводородных кислот, окись углерода, сероводород, йод, хлор, бром и некоторые другие вещества.

1. Фтористые соли (фториды) NaF , NaHF_2 , CaF_2 (Natrium fluoratum, Calcium fluoratum)

Судебнохимического значения не имеет свободная фтористоводородная кислота, малодоступная широким слоям населения, наоборот, ее соли, например NaHF_2 , нередко являются предметом судебнохимического исследования.

Изолирование фторидов. Тщательно измельченные внутренние органы трупа, содержимое желудка, пищевые продукты и т. д. в количестве 25 г подщелачивают избытком едкой извести¹, смачивают раствором нитрата аммония, высушивают и прокалывают до полного сжигания. С золой, обработанной дистиллированной водой и высушенной, производят испытание на фтор (реакции 1 и 2). Необходима постановка слепого опыта. Все реактивы в тех же количествах, как и в опыте, обрабатывают в той же чашке, в которой будет происходить выпаривание. По высушивании остаток прокалывают и испытывают на фтор.

Качественное обнаружение. 1. Часть остатка в платиновом тигле обливают небольшим количеством концентрированной серной кислоты, тигель быстро закрывают часовым стеклом, нижняя поверхность которого покрыта воском или парафином. Местами слой воска или парафина удаляют, делая какую-либо надпись при помощи острого тигель оставляют стоять в течение суток, удаляют слой воска и наблюдают полученную «выжженную» надпись (рис. 63).

Реакция обладает много большей чувствительностью, если ее вести при нагревании. В этом случае стекло вместо воска или парафина покрывают лаком.

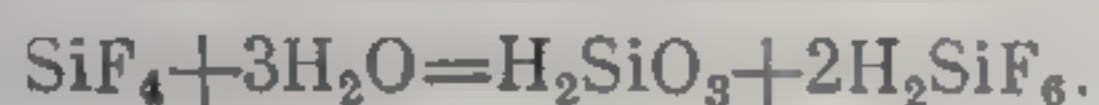
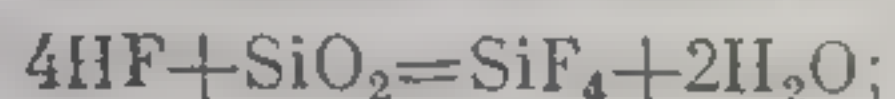
¹ При отсутствии химически чистой извести объект подщелачивают едким натром и сжигают. Полученную золу смешивают с раствором хлорида кальция, кипятят, охлаждают, отфильтровывают осадок (как в количественном анализе), промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции, сжигают осадок вместе с фильтром и золу исследуют на наличие фторидов.

Лак готовят следующим образом. К раствору 8 г канифольного порошка в 15—20 мл эфира медленно приливают около 80 мл коллодия. Покрывные лаком кусочки плоского стекла сушат на воздухе, а затем в шкафу при 12°.

Чувствительность реакции травления при нагревании в 2—3 раза больше, чем без нагревания¹.

2. Часть остатка помещают в пробирку и приливают концентрированную серную кислоту. В отверстие пробирки держат стеклянную палочку с каплей воды. В случае наличия фтористого водорода капля мутится благодаря выделению кремневой кислоты из образующегося летучего фторида кремния (кремний из силиката стекла).

Пары фторида кремния можно при помощи стеклянной трубки пропустить в другую влажную пробирку; при этом стенки пробирки покрываются выделенной кремнекислотой:



Обнаружение в воздухе. Следы фтористого водорода в воздухе, кроме помещений самого его производства, могут быть в мастерских по гравировке стекла, при разложении фосфоритов серной кислотой вследствие содержания в них некоторого количества фторида кальция CaF_2 . Такие производства могут обуславливать вредное влияние не только на работающих в них, но и на растительность в окрестностях этих заводов. Необходимо, однако, иметь в виду широкое распространение следов фторидов в природе.

Для обнаружения фтористого водорода в воздухе определенное количество его (100—200 л) просасывают при помощи аспиратора через каучуковые трубки, непосредственно опущенные в 2—3 промывные склянки с разведенным известковым молоком. По окончании пропускания содержимое склянок с известковым молоком выпаривают досуха, остаток прокаливают и исследуют на фтор, как описано в общем ходе исследования.

Количественное определение фтористого водорода в воздухе. 1. *Метод, основанный на реакции образования комплексной соли Na_3FeF_6 при действии иона фтора на роданат железа.* Окраска раствора обуславливается наличием избытка роданата железа и по мере увеличения концентрации иона фтора окраска раствора роданата железа делается слабее.

2. *Циркон-ализариновый метод определения фтористого водорода.* Для определения фтористого водорода в присутствии паров соляной кислоты можно применять циркон-ализариновый метод.

Циркон-ализариновый метод основан на образовании прочного комплексного соединения между фтор-ионом и цирконием, в результате чего происходит обесцвечивание циркон-ализаринового индикатора.

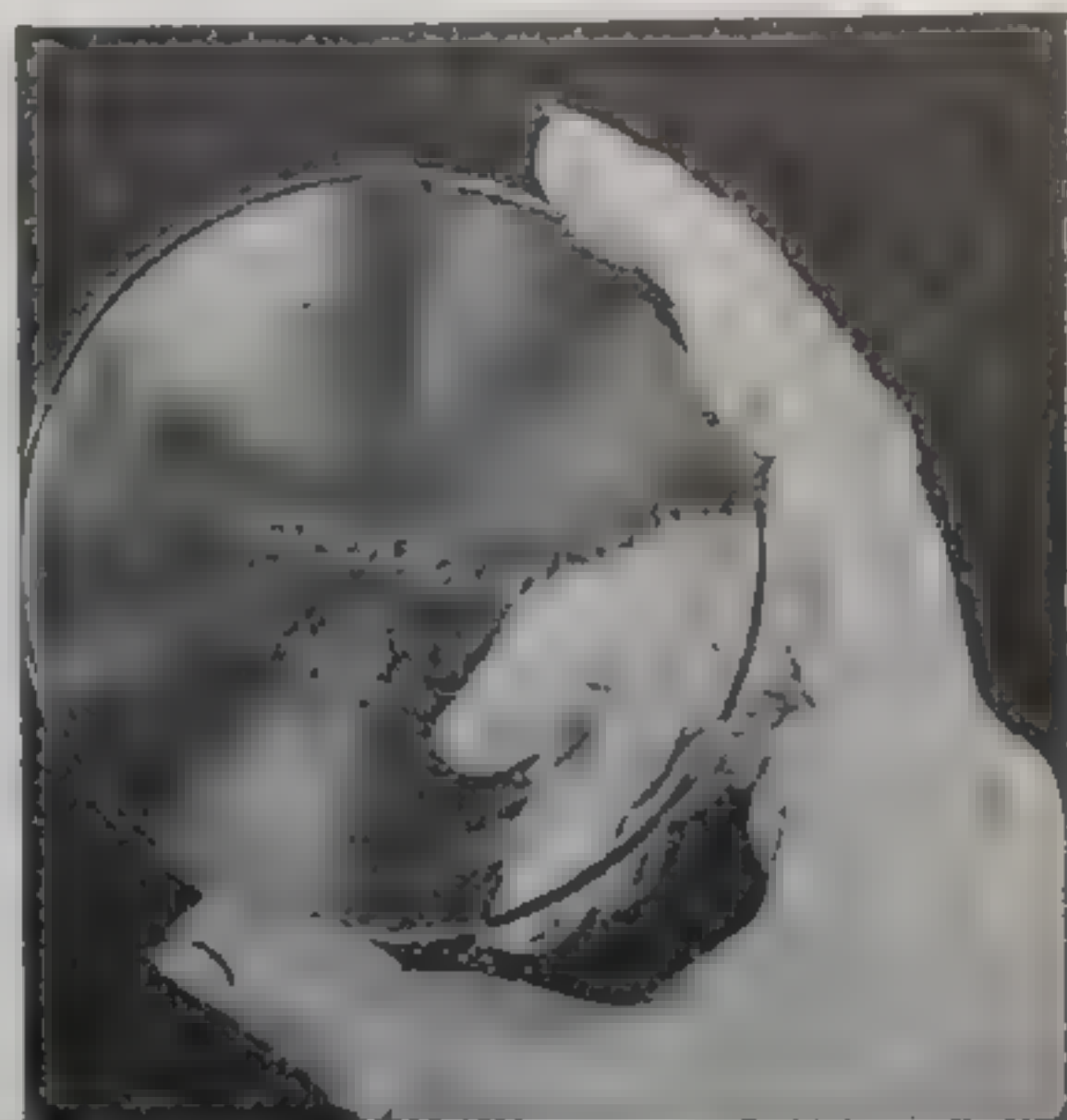


Рис. 63. Реакция травления стекла фтористоводородной кислотой.

¹ В. Л. Павлов и Т. И. Барабаш. Криминалистика и научно-судебная экспертиза. Сборник 2. Киев, 1948, стр. 165—175.

2. Кремнефтористые соли (фторосиликаты)

Кремнефторид натрия Na_2SiF_6 (Natrium silicio-fluoratum).

При выпаривании свободной кремнефтористой кислоты она разлагается на свои составные части:



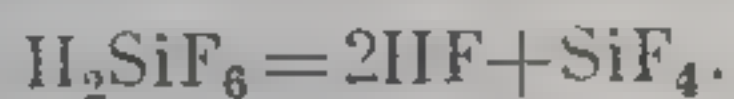
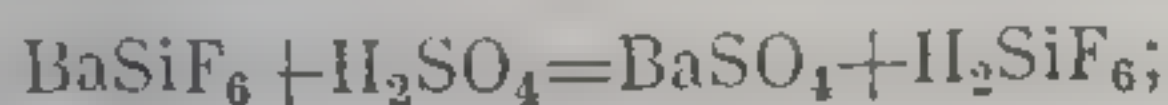
Сухие кремнефтористые соли разлагаются при нагревании на фтористую соль и фтористый кремний:



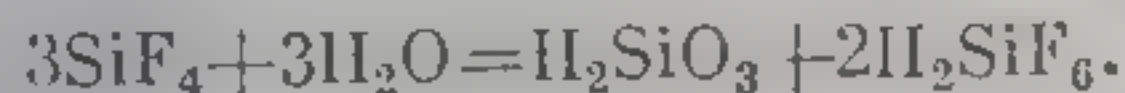
Из солей трудно растворимы BaSiF_6 (1 : 3731 при 17°) и K_2SiF_6 (1 : 833 при 17°).

Качественное обнаружение. 1. К раствору кремнефторида прибавляют раствор хлорида бария. Кристаллический осадок отфильтровывают и высушивают на воздухе.

2. Сухую соль (кремнефторид бария) помещают в платиновый тигель и обливают концентрированной серной кислотой:

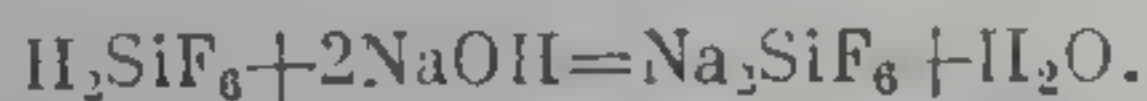
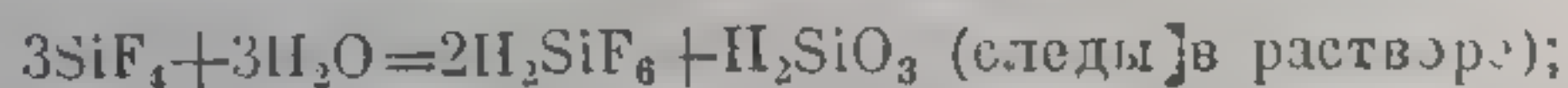
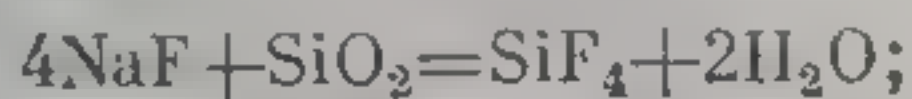


Разъедание стекла указывает на наличие фтористого водорода, а помутнение поднесенной на палочке капли воды — на фторид кремния:



Реакцию проводят в платиновом тигле, так как в стеклянной пробирке образование фторида кремния может быть при наличии фторидов.

3. Добавление раствора едкого натра к раствору соли вызывает выпадение осадка кремнекислоты:



Реакция не может применяться при кислой реакции соли вследствие наличия NaHF_2 .

Токсикологическое значение имеет главным образом натриевая соль фтористоводородной кислоты NaF и натриевая соль кремнефтористой кислоты Na_2SiF_6 .

Соли фтористоводородной кислоты применяются в строительной технике в качестве консерванта древесины, в сталеварении, в стекловарении, в сельском хозяйстве в качестве инсектицидов и средств дератизации.

Отравления производными фтористоводородной кислоты в большинстве случаев вызваны перемешиванием ее солей с другими солями в быту. Нередко наблюдались случаи отравлений этими веществами животных. Токсической дозой для человека является 0,012 г, смертельной — 10 г (О. И. Глазова).

Диагностика отравлений фторидами трудна, так как ни клиническое течение, ни патологоанатомическая картина не дают ничего характерного. Наблюдаются лишь местные воспалительные явления.

3. Окись углерода CO

Вследствие фиксации окиси углерода гемоглобином крови с образованием карбоксигемоглобина окись углерода не только в частях трупа обна-

руживают без изолирования, но даже и самое изолирование ее из воздуха производят путем поглощения раствором крови (например, бычьей).

Обнаружение окиси углерода в крови

А. Спектроскопический метод. Кровь¹ разбавляют водой до тех пор, пока не будут видны при спектроскопическом исследовании две полосы поглощения в желтой и зеленой частях спектра, между линиями Фраунгофера D и E. В случае нормальной крови эти линии соответствуют оксигемоглобину. При добавлении к жидкости свежеприготовленного бесцветного сульфида аммония происходит восстановление оксигемоглобина в редуцированный гемоглобин; спустя некоторое время вместо двух полос поглощения появляется одна более широкая полоса, лежащая между двумя ранее бывшими полосами. При спектроскопическом исследовании крови, содержащей окись углерода, также видны две полосы поглощения, принадлежащие карбоксигемоглобину. При сравнении со спектром оксигемоглобина оказывается, что эти полосы по своему расположению не вполне совпадают с полосами оксигемоглобина. Добавление сульфида аммония не вызывает восстановления и две полосы карбоксигемоглобина не исчезают.

При отравлениях не происходит полного насыщения крови окисью углерода, так как смерть наступает ранее, чем это произойдет. В силу этого в крови трупа наряду с карбоксигемоглобином имеется некоторое количество оксигемоглобина. После добавления сульфида аммония при сохранившихся двух полосах карбоксигемоглобина между ними появляется большее или меньшее затемнение — полоса восстановленного гемоглобина.

Б. Химический метод. 1. Исследуемую кровь и параллельно с ней нормальную кровь из бычьей печени разбавляют водой (например, 2—5 мл крови смешивают со 100 мл воды). При этом кровь, содержащая карбоксигемоглобин, имеет ярко-красный цвет. Нормальная кровь приобретает более или менее выраженный буроватый оттенок.

2. К разбавленным пробам (1 : 100) испытуемой и нормальной крови прибавляют равный объем 30% раствора едкого натра: нормальная кровь принимает зеленовато-черную окраску, кровь с окисью углерода сохраняет розовую окраску.

3. К разбавленным пробам (1 : 4) испытуемой и нормальной крови прибавляют приблизительно три объема 1% раствора танина и взбалтывают: нормальная кровь принимает серую окраску, кровь с окисью углерода сохраняет розовый цвет.

4. К разбавленным пробам (5 : 100) нормальной и испытуемой крови прибавляют равные объемы 20% раствора ферроцианида калия $K_4[Fe(CN)_6]$ и 2 мл разведенной (1 : 2) уксусной кислоты: нормальная кровь буреет, кровь с окисью углерода сохраняет розовую окраску.

5. Нормальная кровь, смешанная с 5 частями свинцового уксуса (раствора основного ацетата свинца), принимает грязно-зеленое окрашивание, кровь с окисью углерода сохраняет свой цвет.

6. Нормальная кровь по разбавлении формалином² спустя короткое время принимает грязно-бурю окраску, кровь с окисью углерода сохраняет свой красный цвет в течение нескольких недель, что применяется для сохранения крови.

¹ При исследовании частей трупа, когда выделенная кровь не прислана, выжимают ее из присланных частей печени. С целью получить нормальную кровь для сравнения берут бычью печень и отжимают из нее кровь, разводят водой и взбалтывают с воздухом, чтобы образовался спектр оксигемоглобина.

² Всегда производят параллельно исследования нормальной крови, например взятой из бычьей печени.

Все перечисленные реакции можно производить, смочив разведенной кровью белую фильтровальную бумагу, а затем нанося на нее реактивы. Все эти испытания уступают по чувствительности спектроскопическому методу.

Для проверки может быть применено вытеснение окиси углерода из крови током воздуха и поглощение снова разведенной нормальной кровью:



где Nb обозначает гемоглобин. Медленное пропускание производят в течение 3—4 часов. Между склянками Дрекслея, содержащими кровь с окисью углерода и нормальную кровь, ставят склянки Тищенко с суспензией гидрата закиси железа для поглощения избытка кислорода¹.

Такое же вытеснение применяют и для количественного определения окиси углерода в крови.

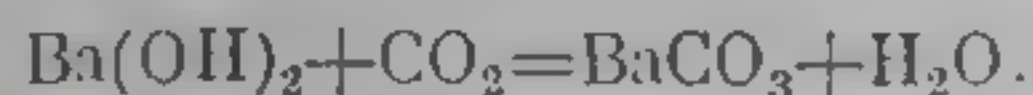
Обнаружение окиси углерода в воздухе

Для обнаружения окиси углерода в воздухе может служить поглощение ее из воздуха бычьей кровью и дальнейшее исследование этой крови. 20 л воздуха просасывают при помощи аспиратора сначала через ряд склянок Тищенко с суспензией гидрата закиси железа, затем через 5 мл разведенной бычьей крови. Обработанную таким образом кровь исследуют спектроскопически и химически, сравнивая с нормальной кровью.

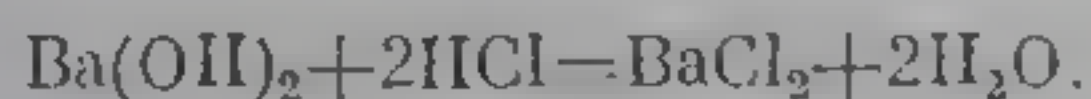
Количественное определение окиси углерода в воздухе. Метод основан на окислении окиси углерода йодноватым ангидридом и определении образовавшегося угольного ангидрида. Реакция протекает по уравнению:



Образовавшийся угольный ангидрид поглощается раствором едкого барита:



Избыточный едкий барит оттитровывают (микротитрование) соляной кислотой:

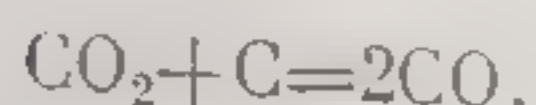


Токсикологическое значение отравления окисью углерода. Отравления окисью углерода чрезвычайно часты. Раннее закрытие печей, чугунные печи, пропускающие в накаливаемом состоянии окись углерода, камин, снабженный вьюшками, жаровни, угольные утюги — обыкновенные источники отравлений окисью углерода в домашнем быту. Утюги могут быть причиной отравлений в различного рода швейных мастерских, прачечных и т. д.

Окись углерода, вызывающая профессиональные отравления, может получиться восстановлением угольного ангидрида при прохождении его

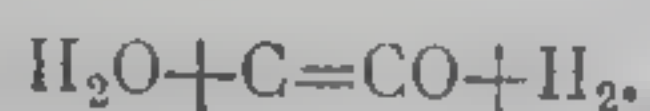
¹ Приготавливают раствор железного купороса на свежeproкипяченной воде и такой же раствор едкого натра. Оба раствора смешивают в склянках Тищенко, причем образуется полужидкая масса. Через эти склянки пропускают воздух по вытеснению им окиси углерода (поглощается избыток кислорода). Щелочной раствор пирогаллола здесь не может быть применен, так как он сам образует некоторое количество окиси углерода. Вместо суспензии гидрата закиси железа по М. Никлу для поглощения кислорода можно пользоваться раствором гидросернистого натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

через раскаленный уголь, что имеет место в доменных печах, в литейных мастерских и т. д.¹:



Но наиболее часто происходят отравления окисью углерода, содержащейся в светильном газе. Часто при порче газопроводных труб, проложенных в земле, особенно зимой, при неравномерном охлаждении почвы светильный газ диффундирует через почву в жилые дома. Поглощение почвой пахучих составных частей светильного газа делает возможным незаметное поступление его в помещение, занятое людьми. Опыты на животных показывают, что воздух становится очень ядовитым при содержании 0,07—0,08% окиси углерода.

Утечка светильного газа в промышленных предприятиях сравнительно часто вызывает профессиональные отравления. Особенно опасен так называемый водяной газ, получаемый при действии перегретого пара на уголь:



Содержание CO в водяном газе доходит до 50%.

При разложении пироксилина, что имеет место при взрыве артиллерийских снарядов, мины во время войны и при горных работах в мирное время и т. д., образуется газ, содержащий 30% окиси углерода, что может повлечь массовые отравления.

В связи с развитием автомобильного транспорта необходимо считаться с поступлением в воздух городов значительных количеств окиси углерода.

4. Сероводород H_2S

Сероводород может вызвать отравления; его действием часто обусловлены отравления, иногда наблюдаемые при работе в сточных колодцах.

Ядовитое действие сероводорода наступает уже при содержании его в воздухе в количестве 0,06%. При больших концентрациях могут быть и смертельные отравления.

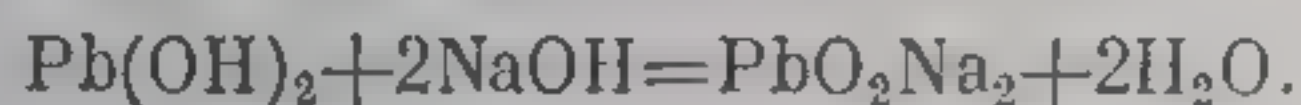
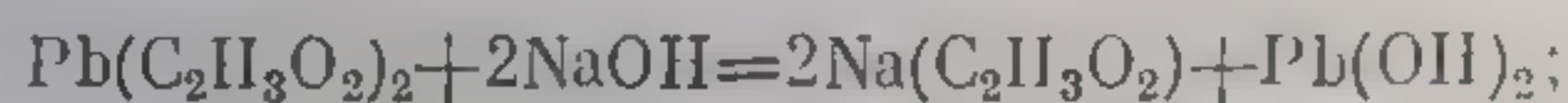
Химическое обнаружение во внутренних органах трупа сероводорода, вызвавшего отравление, обыкновенно не может иметь места вследствие образования его при разложении белковых тел. В исключительно свежих случаях отсутствие аммиака при наличии большого количества сероводорода является характерным признаком, указывающим на возможность отравления сероводородом.

При химическом исследовании внутренних органов их помещают в колбу, отверстие которой закрывают пробкой, к нижней поверхности которой прикрепляют две бумажки: одну — смоченную щелочным раствором ацетата свинца, другую — красную лакмусовую для обнаружения аммиака и доказательства уже наступившего гниения. Спектроскопическое исследование крови, смешанной с воздухом, показывает, что, кроме двух полос оксигемоглобина, может появиться новая полоса в красной части спектра между линиями C и D.

Спектроскопическое исследование доказательно только тогда, когда смерть произошла во время вдыхания сероводорода, а исследование производится лишь спустя несколько часов после смерти, так как затем характерный спектр исчезает. При малых количествах сероводорода может и не наблюдаться описанного спектра [▲]крови.¹

¹ В табачном дыме находятся значительные количества окиси углерода. Окись углерода образуется также при работе различного рода моторов: дизелей, автомобильных моторов и др.

Обнаружение сероводорода в воздухе. Сероводород в воздухе можно обнаружить прежде всего по его характерному своеобразному запаху и по почернению медных предметов. Кроме того, развешивают в помещении бумажки, смоченные щелочным раствором ацетата свинца:



Более или менее быстрое почернение бумажек может служить для приблизительной оценки количества сероводорода (много, мало, следы).

Для обнаружения могут служить также бумажки, смоченные разведенным раствором нитропруссид натрия $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot (\text{NO}_2)]$, подщелоченным аммиаком. От сероводорода бумажки принимают фиолетовое окрашивание.

Количественное определение сероводорода в воздухе основано на получении сульфида серебра Ag_2S . Испытуемый раствор в зависимости от количественного содержания в нем сульфида серебра принимает более или менее интенсивную бурую окраску.

5. Галогены и хлорамины

Из галогенов газом является только хлор. Бром представляет чрезвычайно летучую жидкость, поэтому отравление обыкновенно вызывают его пары. Йод является кристаллическим веществом. Применяется он обычно в виде спиртового раствора — йодной настойки (*Tinctura jodi*). Отравления могут быть вызваны как настоек, так и парами йода.

Х л о р

Свободный хлор имеет широкое применение в технике; вступая в реакцию с составными частями организма, хлор дает соли хлористоводородной кислоты (ионы хлора), являющиеся нормальной составной частью организма. Вода действует на хлор очень медленно, но в присутствии легко окисляющихся веществ происходит быстрый гидролиз хлора, обуславливающий процессы окисления:

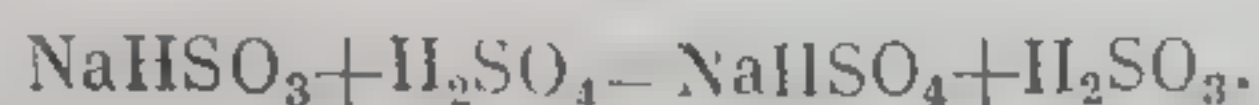


\downarrow
связывается углекислыми
щелочами, белками и т. п.

В связи с этим обнаружение свободного хлора во внутренних органах отравленных им лиц невозможно. Наблюдавшийся иногда в течение 2 дней запах хлора от трупа обуславливается, вероятно, продуктами гидролиза хлора, следами хлорноватистой кислоты HOCl (или ее солями, легко гидролизующимися), обладающей запахом хлора. Понятно, что и эти промежуточные продукты — хлорноватистокислые соли (гипохлориты) — быстро исчезают.

Для обнаружения хлорноватистой кислоты, что имеет место и при отравлениях хлорной, или белильной, известью, представляющей смесь хлорноватистокислой извести, хлорида кальция и гидрата окиси кальция, исследуемый объект измельчают, помещают в колбу, отверстие которой закрывают пробкой с двумя трубками, из которых одна доходит до дна

колбы и соединена с двумя промывными склянками аппарата Киппа для получения угольного ангидрида: во вторую склянку наливают воду, смешанную с раствором нитрата серебра, чтобы убедиться, что хлористый водород задерживается в первой промывной склянке. Другая трубка, оканчивающаяся под пробкой, соединяется с двумя склянками Дрекселя, содержащими подкисленный раствор йодида калия, смешанный с крахмальным клейстером. Слабо нагревая колбу с объектом на водяной бане, медленно пропускают ток угольного ангидрида. Отсутствие посинения указывает на отсутствие в токе газа хлорноватистой кислоты, а также хлора, брома и йода. При появлении посинения описанное выше пропускание снова производится в воду, содержащую сернистую кислоту (воду насыщают сернистым ангидридом):

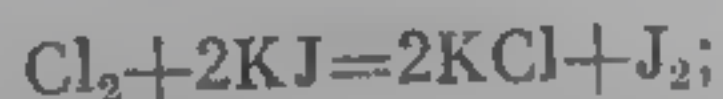


Сернистая кислота распадается на сернистый ангидрид и воду. По окончании пропускания жидкость слабо нагревают до удаления избытка сернистой кислоты и в растворе обнаруживают ион хлора при помощи нитрата серебра, сравнивая цвет осадка (или мути) с осадком (или мутью) хлорида серебра.

Выделяющийся кислород окисляет сернистую кислоту в серную кислоту.

При помощи титрования раствором нитрата серебра может быть произведено и количественное определение.

Обнаружение хлора в воздухе. Обнаружение хлора в воздухе основано на следующем: 1) при просасывании воздуха, содержащего хлор, через раствор йодида калия, содержащего крахмальным клейстер, происходит посинение вследствие выделения йода:

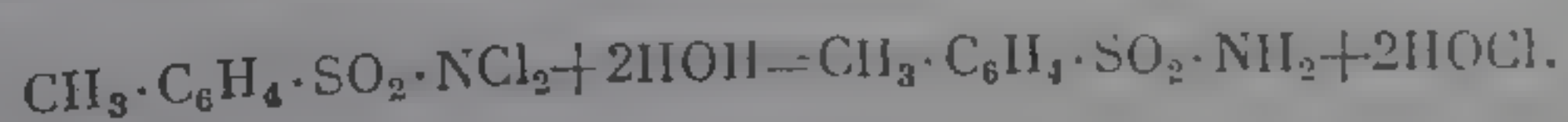


такое посинение обуславливают и другие галогены, а также окислы азота и озон;

2) быстрый метод определения хлора в воздухе с ортолидином¹ основан на реакции взаимодействия хлора с ортолидином; в результате реакции образуется продукт, окрашивающий раствор в желтый цвет.

Хлорамины

Хлорамин представляет собой амид пара-сульфоновой кислоты тслюола, в котором один или два атома водорода амидогруппы замещены активным хлором, дающим при гидролизе хлорноватистую кислоту HOCl , являющуюся окислителем:



Хлорамины — кристаллические вещества, растворимые в воде (медленно гидролизуются) и в винном спирте. Последний раствор и представляет препарат, уже дававший случаи отравлений при употреблении его вместо спиртных напитков.

Качественное определение хлораминов.
1. При добавлении к раствору хлорамина йодида калия выделяется йод.
2. Испытав раствор нитратом серебра на отсутствие иона хлора, прибавляют соду, насыщенную сернистым ангидридом, подкисляют азот-

¹ М. С. Быховская. Гигиена и здоровье, 1941, № 7.

ной кислотой и добавляют нитрат серебра — образуется белый, творожистый осадок, нерастворимый в азотной кислоте. Обнаружение хлораминов в частях трупа едва ли возможно, так как продукт их гидролиза, т. е. хлорноватистая кислота, восстанавливается в организме в ион хлора. Можно сделать попытку отогнать HOCl током угольного ангидрида.

Б р о м

Острые отравления парами брома встречаются реже, чем отравления хлором, и имеют место большей частью в химических лабораториях при неосторожном обращении с бромом. Хронических отравлений бромом не наблюдалось, возможно, вследствие меньшей его ядовитости, а главным образом вследствие меньшей распространенности работ с бромом.

В частях внутренних органов трупов свободный бром редко может быть найден. Хотя соли брома и являются составной частью организма, но их количество очень незначительно, порядка десятых долей миллиграмма. Это дает возможность констатировать бромистые соли в частях внутренних органов трупов после отравления или приема их как лекарства. При широком применении бромистых солей в качестве лекарств исследование на присутствие бромидов производится лишь при соответствующих запросах медицинских учреждений и судебноследственных органов в связи со всеми обстоятельствами дела.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е б р о м а. Из объекта, подлежащего исследованию, пары брома вытесняют воздухом с последующим поглощением их:

1) раствором йодида калия, содержащим крахмальный клейстер: при наличии брома происходит вытеснение йода, вызывающего посинение крахмала; такое же явление может быть вызвано хлором, самим йодом, окислами азота; следовательно, реакция имеет значение только при отрицательном результате;

2) раствором фенола (5—10 мл) — бром вызывает образование белого осадка или мути трибромфенола $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}$.

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е б р о м и д о в. Для обнаружения бромидов во внутренних органах трупов, моче и т. д. их сильно подщелачивают едким натром, выпаривают, высушивают и сжигают при возможно низкой температуре. Зола извлекают горячей водой. Вытяжку сгущают выпариванием до небольшого объема.

1. Часть раствора смешивают с 5—10 мл хлорной воды и хлороформом; последний окрашивается в желтый цвет (или желто-бурый — при больших количествах брома).

2. Часть раствора сгущают до объема 1 мл, помещают в маленькую пробирочку, смешивают с 1 г растертого бихромата калия и осторожно из делительной воронки прибавляют по каплям 10 мл концентрированной серной кислоты. Пробирку закрывают полоской фильтровальной бумаги, смоченной разведенным щелочным раствором флуоресцеина: получается розовое или красное окрашивание (образование эозина).

Для количественного определения паров брома в воздухе можно поступать так же, как при определении хлора.

Й о д

К а ч е с т в е н н о е о б н а р у ж е н и е й о д а. При смертельных отравлениях свободный йод можно обнаружить предварительными пробами лишь в исключительных случаях. Особенно подходящим объектом для исследования в этих случаях являются свежие рвотные массы. В этом

случае можно вытеснить пары свободного йода из объекта током воздуха при слабом нагревании и поглощать их разведенным крахмальным клейстером, посинение которого укажет на наличие йода.

Свободный йод легко поглощается белками и щелочами, переходя в соединения с ними. Для обнаружения солей йода во внутренних органах трупов последние подщелачивают едким натром и сжигают. Нормально йод содержится в щитовидной железе и в незначительных количествах в других органах, но эти количества нельзя смешать с большими количествами солей йода при отравлениях. Зола после сжигания извлекают горячей водой, раствор фильтруют, сгущают до небольшого объема, прибавляют раствора нитрита натрия, подкисляют разведенной серной кислотой и нагреванием отгоняют йод в раствор крахмального клейстера или в хлороформ. Крахмальный клейстер помещают в две склянки Дрекселя, причем вторая склянка служит для контроля поглощения. Поглощенный крахмальным клейстером йод титруют 0,1 или 0,01 н. раствором тиосульфата натрия, а при малых количествах определяют колориметрически, сравнивая с соответствующими растворами йода.

И с с л е д о в а н и е п я т е н н а с в о б о д н ы й й о д. При отравлениях йодом и при подозрении на них объектами исследования могут быть бурые пятна на белье, на коже и т. д. Такие пятна, вызванные йодом, исчезают от аммиака, едкого натра, тиосульфата натрия и синеют при смачивании крахмальным клейстером.

О б н а р у ж е н и е й о д а в м о ч е. 20—100 мл подкисляют разведенной серной кислотой, прибавляют нитрита натрия и взбалтывают с возможно малым количеством хлороформа: получается фиолетовое окрашивание. Сравнивают окраску хлороформа, подложив под пробирку белую бумагу.

Для большей чувствительности реакции мочу предварительно сгущают до возможно небольшого объема и по подщелачивании выпаривают, остаток сжигают и поступают, как при исследовании внутренних органов трупов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

М. В. А л е к с е е в а, Б. Е. А н д р о н о в, С. С. Г у р в и ц, А. С. Ж и т н о в а. Определение вредных веществ в воздухе производственных помещений. Госхимиздат, 1954.

Н. В. Л а з а р е в. Химически вредные вещества в промышленности. Ч. II. Госхимиздат, 1951.

Н. В. П о п о в. Токсикология фтора. 1925.

Раздел VII

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ХИМИКО-КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЕ¹

Одним из видов судебнохимической экспертизы являются химико-криминалистические исследования. Эти исследования производятся в специальных криминалистических учреждениях — в научно-исследовательских лабораториях.

Материалом химико-криминалистической экспертизы, так же как и химико-токсикологической, являются вещественные доказательства, требующие для их исследования наличия специальных химических знаний и специальных навыков в производстве и оценке данных этого вида исследования. Объекты химико-криминалистической экспертизы отличаются большим разнообразием. Разнообразны и вопросы, разрешаемые судебным химиком по отношению к объектам химико-криминалистической экспертизы. Химико-криминалистической экспертизе подвергаются такие вещественные доказательства, которые другие лаборатории не могут исследовать ввиду специфичности материала и его малого количества (копоть выстрела, карандашные и чернильные штрихи и т. д.) или особого характера вопросов, подлежащих разрешению (определение сходства, установление подлинности документов и т. п.).

Основными материалами химико-криминалистической экспертизы являются: 1) бумага; 2) чернильные и карандашные штрихи; 3) клеящие вещества; 4) пороха, копоть выстрела, нагар, боеприпасы; 5) волокнистые вещества и изделия из них; 6) средства поджога; 7) пятна, пыль и грязь.

§ 1. ХИМИКО-КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БУМАГИ

Исследование бумаги производят с целью установления ее сходства или различия, а также с целью установления ее состава. Необходимость в определении сходства или различия бумаги обычно возникает в связи с делами, по которым в качестве вещественных доказательств представляются образцы бумаги, требующие сравнительного исследования с образцами, отобранными у подозреваемых. Состав бумаги определяют при установлении подлинности документов, изготовляемых на специальном материале.

1. Состав бумаги. Бумага состоит в основном из волокон растительного происхождения, беспорядочно переплетающихся между собой. В большинстве писчих и печатных сортов бумаги содержатся, кроме того, проклеивающие вещества и наполнители. В качестве волокнистого материала для изготовления бумаги до середины XIX столетия применяли исключительно волокна тряпичной массы; позднее стали употреблять размолотую древесную массу, целлюлозу, получаемую из хвойной и лиственной древесины или из соломы злаков путем химической обработки их для удаления инкрустирующих веществ (лигнина, смолы, жира и др.). В зависимости от назначения бумага имеет различный состав по волокну — одни сорта состоят из смеси тряпичных и целлюлозных волокон, другие — только из волокон беленой целлюлозы, третьи — из смеси беленой целлюлозы и древесной массы и четвертые — из небеленой целлюлозы и древесной массы.

Проклеивающие вещества вводятся в бумагу для предупреждения распыла наносимого на нее текста (типографского и чернильного). Для этой цели в настоящее время применяют главным образом канифоль в виде мыла (солей смоляных кислот), которое под влиянием глинозема, специально вводимого в бумажную массу, переходит в капифоль. При изготовлении некоторых сортов бумаги проклейку производят и другими веществами, например казеином или крахмалом.

Наполнители утяжеляют бумагу, придают ей белизну, мягкость, гладкость, большую впитываемость типографских красок. В качестве наполнителей применяют каолин и в отдельных случаях гипс, тальк, мел, магнезит и барит.

¹ Раздел написан кандидатом химических наук С. М. Соколовым.

2. Сравнительное исследование. Сходство или различие бумаги можно установить по механическим и физическим ее свойствам, по характеру волокнистых веществ, проклейке и составу минеральных веществ. Однако большое количество признаков из числа указанных при химико-криминалистическом исследовании использовать не представляется возможным.

а) Механические признаки (сопротивление на разрыв, изгиб, продавливание и т. д.), как правило, при сравнительном исследовании не применяют, так как при этом происходит порча вещественного доказательства, требуется большее количество материала (около 450 см²) и специальное оборудование.

б) Физические признаки включают в себя толщину, вес, прозрачность (облачность), сорность, флуоресценцию, лоск, гладкость, а при некоторых бумагах — водяные знаки и графление. Из указанных признаков чаще всего используют толщину, вес, флуоресценция и в случае наличия водяные знаки и графление.

Толщина бумаг может колебаться в больших пределах — от 5 до 500 м; также в больших пределах может колебаться и вес 1 м² бумаги — от 50 до 240 г. Резкие колебания в весе или толщине сравниваемых образцов бумаги указывают на их неоднородность. Характер флуоресценции, как правило, не может указывать на сходство или различие исследуемых образцов, так как он зависит от условий хранения бумаг.

в) Водяные знаки могут быть различными по рисунку и по происхождению (натуральные и искусственные). Натуральные водяные знаки образуются при формировании листа бумаги, их появление обусловлено наличием на местах их нахождения меньшего количества волокнистой массы. Искусственные водяные знаки получают уже на готовом листе бумаги путем помещения его под пресс с соответствующим рисунком; в результате этого бумага, где получают знаки, будет более тонкой и более плотной. Несовпадение рисунков водяных знаков, а также различное их происхождение указывают на несходство сравниваемых образцов бумаги.

г) Определение вида и природы волокнистых веществ производят путем микроскопического их исследования, которому всегда должна предшествовать проба на лигнин, — главную составную часть лигнустирующих веществ, находящийся в большем количестве в древесной массе и в меньшем количестве в небеленой целлюлозе. Для определения лигнина на исследуемые образцы бумаги наносят капли раствора флороглюцина или раствора анилина — с первым реактивом лигнин дает малиново-красное окрашивание, со вторым — желтое. Получение резко несовпадающих результатов указывает на несходство сравниваемых образцов бумаги.

Микроскопическое исследование производят при добавлении к препаратам сравниваемых образцов хлор-цинк-йода, который окрашивает волокна тряпичной массы в винно-красный цвет, волокна целлюлозы (независимо от их происхождения) — в сине-фиолетовый и волокна древесной массы — в соломенно-желтый. Природу волокон устанавливают по их морфологическим признакам.

Преобладающее большинство волокон хлопка имеют лентообразную форму и спирально скручены; волокна льна и пеньки — цилиндрические, с узким каналом и имеют сдвиги в виде поперечных черточек; волокна хвойной древесной массы имеют окаймленные поры (в виде двойных ободков); некоторые из этих волокон собраны в пучки посредством сердцевинных лучей; волокна хвойной целлюлозы имеют форму лент с окаймленными порами; лиственная древесная масса и целлюлоза характеризуются наличием широких сосудов или их обрывков с большим количеством мелких пор, а соломенная целлюлоза — наличием пилообразно-зазубренных клеток (эпителиальных) и коротких, закругленных на концах, похожих по форме на огурцы, паренхимных клеток.

Последовательной окраской волокон малахитовой зеленью и затем фуксином устанавливают степень отбеливания целлюлозы: хорошо белая целлюлоза остается бесцветной, полубелая принимает слабо розовое окрашивание, а небеленая — красное, иногда с фиолетовым оттенком. Различный состав по волокну сравниваемых образцов бумаги указывает на их несходство.

д) Исследование проклейки сводится главным образом к установлению ее наличия и к определению природы проклеивающего вещества. Установление факта проклейки исследуемых образцов бумаги производят путем нанесения на них капель воды или черпильных штрихов. На неклееной бумаге капля воды быстро всасывается ею, а черпильные штрихи расплываются.

При установлении природы проклеивающего вещества определяют в первую очередь наличие канифоли комбинацией проб со спиртом и уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты. Эта проба состоит в следующем: из вырезок бумаги делают вытяжки 95° винным спиртом, подкисленным уксусной кислотой, которые затем наслаивают на воду; в присутствии канифоли на границе жидкостей появляется мутное кольцо. После этого жидкости перемешивают и выпаривают на водяной бане досуха; сухой остаток растворяют в уксусном ангидриде и добавляют каплю серной кислоты удельного веса 1,4 — канифоль даст быстро исчезающее красно-фиолетовое

окрашивание. Наличие казеиновой проклейки устанавливают биуретовой реакцией, а крахмальной — реакцией с йодом.

Резко несовпадающие результаты исследования на проклейку указывают на несходство сравниваемых образцов бумаги.

е) **Минеральные вещества** бумаги имеют различное происхождение: одни из них вводятся в бумагу в качестве наполнителей (каолин, гилс, барит, тальк, мел), другие — при каннфольной проклейке (сульфат алюминия), третьи — при отбелке волокнистого материала (хлориды). Определение хлоридов и сульфатов производят непосредственно на вырезках из исследуемых образцов, наличие же других минеральных веществ устанавливают в остатке после озоления бумаги. Для определения хлоридов их переводят в нерастворимое состояние путем обработки образца бумаги раствором нитрата серебра. Образовавшийся хлорид серебра по отмыканию избыточного количества нитрата серебра восстанавливают щелочным раствором формалина до свободного серебра. Сульфаты определяют переводом их в нерастворимую свинцовую соль, которую при последующей обработке сульфидом натрия переводят в сульфид свинца.

Таким образом, о наличии и относительном количественном содержании хлоридов судят по серой окраске восстановленного серебра, а сульфатов — по темной окраске сульфида свинца.

Золу в случаях ее исследования обрабатывают соляной кислотой. В полученном солянокислом растворе определяют алюминий, кальций, магний и барий, а в нерастворимом остатке после его сплавления с карбонатом натрия — кремневую кислоту, алюминий, магний и барий.

В результате исследования по приведенной схеме при совпадении полученных результатов делают заключение о сходстве сравниваемых образцов бумаги (но не об их тождестве) с перечислением признаков, по которым это сходство имеется.

§ 2. ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЧЕРНИЛЬНЫХ И КАРАНДАШНЫХ ШТРИХОВ ПРИ ЭКСПЕРТИЗЕ ВЫТРАВЛЕННЫХ ТЕКСТОВ И ПРИ ВЫЯВЛЕНИИ НЕВИДИМОГО ТЕКСТА

Чернильные штрихи подвергаются химическому исследованию для установления вида чернил, которыми они выполнены, или же для определения сходства или различия с другими штрихами или с представленными образцами чернил. Первого рода исследования производят при определении подлинности документов, выполняемых особыми чернилами, а сравнительное исследование — при установлении исправлений, вписок и дописок в документах, установлении лиц, сделавших эти изменения или написавших исследуемый текст, и в ряде других случаев.

1) **Краткие данные о чернилах.** Чернила представляют собой водные или спирто-водные растворы красителей или их взвеси и должны содержать в своем составе так называемые **загустители**, вводимые для придания нужной вязкости и антисептики. В качестве загустителей, способствующих равномерному стеканию чернил с пера, применяют главным образом сахар, патоку и декстрин, а в качестве антисептиков для предупреждения разложения чернил плесенью — фенол, уксусную кислоту, формалин, салициловые препараты и другие вещества.

Чернила для письма по бумаге имеют различные названия в зависимости от их назначения, состава и цвета. По назначению чернила бывают: канцелярские, документные, школьные и специальные; по составу: угольные (черная тушь), железодубильные, кампешевые и анилиновые; по цвету: черные и цветные.

При исследовании чернильных штрихов более рационально классифицировать чернила по цвету.

а) **Железодубильные чернила** в качестве красящего вещества содержат таннат железа и в зависимости от способа получения могут содержать еще так называемые временные органические красители синего, голубого или зеленого цвета.

б) **Кампешевые чернила** получили свое название от применявшегося для их изготовления экстракта кампешевого дерева, содержащего гематоксилин, переходящий при окислении в гематейн — соединение пурпурно-красного цвета, которое при взаимодействии с окисями металлов дает цветные лаки: с хромом — синесерые, с железом — черные, с медью — зеленовато-синие, с алюминием — синие и с оловом — фиолетовые. При изготовлении кампешевых чернил окисление гематоксилина производят хромпиком, а металлом, образующим лак, является восстановленный при этом хром.

в) **Черная тушь** бывает двух видов: казеиновая и шеллачная. В настоящее время в СССР вырабатывают главным образом тушь казеиновую и при ее изготовлении применяют газовую канальную сажу, казеин или столярный клей (сухая тушь), буру, нашатырный спирт и фенол.

г) Анилиновые чернила изготавливают из водорастворимых органических красителей. Некоторые виды этих чернил имеют название по содержащемуся в них красителю, например, нигрозиновые чернила.

2) Определение вида чернил в черных штрихах. Для определения вида чернил в штрихах на них наносят капли 18% соляной кислоты, при этом железодубильные чернила или обесцвечиваются, или принимают цвет временного красителя; кампешевые принимают красный цвет, черные анилиновые совсем не изменяются или дают красноватые расплывы, черная тушь совершенно не изменяет своего цвета. В дополнение к реакции с соляной кислотой производят дополнительное исследование на каждый вид чернил: при железодубильных чернилах делают реакцию на железо с желтой кровяной солью (не на штрихе, а со снятой каплей солянокислой вытяжки); при кампешевых чернилах — реакцию на хром; при анилиновых чернилах — реакции, применяемые при исследовании цветных анилиновых чернил, и при туши — исследование на частицы угля и пробу на нерастворимость в воде.

а) Установление сходства штрихов чернил одного вида. Этого рода исследование проводят вначале по общим для всех чернил признакам, а затем уже переходят к признакам, свойственным только отдельным видам их. К общим признакам относятся: микроструктура штрихов, их копировальная способность, наличие и состояние в них хлоридов.

Особая микроструктура штрихов может возникнуть из-за присутствия в них частиц пыли, частиц угля (при чернилах, приготовленных из графитного копировального карандаша) и других частиц инородных веществ.

Копировальная способность штрихов представляет собой их свойство переходить на увлажненные поверхности — на напросную бумагу, эмульсию отфигированной фотобумаги и т. д. при контакте с ними (под прессом). Ее используют лишь для штрихов, содержащих примерно одинаковое количество красителя (определяемое визуально) и находящихся в одном документе (копировальная способность штрихов зависит от состава бумаги и от условий хранения). Она зависит также от их возраста и от состава чернил, которыми они выполнены.

б) Хлориды. Хлориды являются составной частью железодубильных и кампешевых чернил и находятся во многих анилиновых чернилах. Использование наличия хлоридов в анализе чернил основано не только на их наличии, но и на состоянии в исследуемых штрихах. Хлориды не находятся все время в границах штрихов, с возрастом они расплываются и проникают на обратную сторону листа бумаги. Расплыв хлоридов зависит от состава бумаги и от условий хранения ее, поэтому этот признак используют лишь при исследовании штрихов на одном листе бумаги. Различная степень расплыва (при штрихах с одинаковым количеством красителя) указывает на неодинаковый возраст исследуемых штрихов или на различный состав чернил, которыми эти штрихи выполнены.

В штрихах хлориды выявляются так же, как и в бумаге, но только в реактив прибавляют раствор нитрита натрия для обесцвечивания их.

в) Частичные виды исследования. Частичными видами исследования являются: для железодубильных чернил реакции на наличие и состояние сульфатов, выходящих со временем, так же как и хлориды, из границ штрихов; для кампешевых чернил — реакции на сульфаты и железо; для анилиновых чернил — ряд реакций на красители.

г) Сравнительное исследование красителей в штрихах. Это исследование состоит в установлении их однородности, а затем в исследовании в ультрафиолетовых лучах и при помощи ряда химических реактивов. Для установления однородности красителя каплю водной или спирто-водной вытяжки из исследуемых штрихов помещают на фильтровальную бумагу или же, в случае достаточного количества вытяжки, в нее опускают конец подвешенной полоски фильтровальной бумаги. При смешанных красителях происходит разделение их по зонам.

Исследованию в ультрафиолетовых лучах подвергают вытяжки из штрихов или же сами штрихи, предварительно увлажняют их водой или спиртом, а затем подсушивают. Некоторые красители имеют характерную для них флуоресценцию, например эозин — лимонно-желтую, а родамин В — оранжевую.

Химическое исследование красителей проводят путем действия на подсушенные из штрихов вытяжки капель растворов восстановителей (гидросульфита натрия) и окислителей (персульфата натрия), капель концентрированных и разбавленных (10%) кислот (серной, азотной и соляной), растворов щелочей и ряда других реактивов. При ограниченном количестве материала в первую очередь проводят реакцию с гидросульфитом, а затем с концентрированной серной кислотой с последующим разбавлением ее каплями воды. От гидросульфита один вид красителей обесцвечивается и при действии кислорода воздуха вновь приобретает первоначальный цвет, а другой — также обесцвечивается, но восстанавливается при специальном действии окислителей (персульфата), третий же вид обесцвечивается, но от окислителей не восстанавливается, четвертый — не изменяет своего цвета и пятый — принимает бурый цвет, переходящий в первоначальный под влиянием воздуха или персульфата.

Реакция с серной кислотой позволяет в ряде случаев распознать красители, сходные по цвету, но различные по составу.

д) **О п р е д е л е н и е в о з р а с т а ш т р и х о в.** Возраст чернильных штрихов бывает абсолютный и относительный и необходимость определения его часто возникает у судебноследственных органов. Для установления абсолютного возраста штрихов предложен ряд методик, одни из которых относятся к чернилам, не имеющим в настоящее время практического значения (к железодубильным), а другие являются научно необоснованными и на практике себя не оправдавшими.

Определение возраста штрихов железодубильных чернил предложено проводить по состоянию входящих в их состав хлоридов и сульфатов. Установлено, что при хранении документов в сухом помещении хлориды совершенно уходят из штрихов через 2 года, а сульфаты, начиная перемещаться только через указанный срок, полностью исчезают из штрихов через 10—12 лет. При хранении же документов в сыром помещении процесс исчезновения ускоряется в значительной степени и заканчивается через 2 года.

Для установления абсолютного возраста метилфиолетовых чернил предложено пользоваться рядом реактивов различной концентрации, под действием которых происходит различное изменение цвета штрихов в зависимости от их возраста. Эта методика, как указано, практического применения не получила.

Относительный возраст штрихов, как отмечалось выше, можно определять по состоянию хлоридов и по копировальной способности их, но с соответствующей оговоркой.

е) **В ы я в л е н и е н е в и д и м о г о т е к с т а.** Невидимым текстом пользуются для тайного общения и в качестве материала при этом применяют молоко, мочу, слюну, фруктовые соки и многие другие вещества неорганического и органического происхождения. Текст, нанесенный этими бесцветными жидкостями, можно обнаружить тщательным визуальным осмотром под различными углами зрения и при различном освещении, применением научной фотографии, исследованием в ультрафиолетовых лучах, нагреванием, обработкой слабыми растворами красителей, окуриванием парами йода, опылением порошками и обработкой рядом химических реактивов.

Нагревание при выявлении текста состоит в проглаживании его горячим утюгом. Для обработки органическими красителями можно применять слабый раствор метилфиолетовых чернил. Окуривание йодом и опыление порошками производят так же, как и при выявлении пальцевых отпечатков. Растворы химических веществ применяют в случаях, когда вещество, используемое для письма, дает с другими веществами окрашенное соединение, например соли окисного железа с желтой кровавой солью, соли свинца с сероводородом, соли закисной ртути с аммиаком и т. д.

ж) **Х и м и ч е с к о е и с с л е д о в а н и е п р и э к с п е р т и з а х в ы т р а в л е н н о г о ч е р н и л ь н о г о т е к с т а.** Удаление чернильных штрихов производят или механическим путем (выскабливанием и вытиранием) или же с помощью различных химических реактивов (травлением). Химические методы исследования применяют обычно при вытравленных текстах для установления веществ, которые при этом были использованы. Для вытравливания текста применяют различные окислители (белильную известь, перманганат калия в комбинации с павелевой и серной кислотами, перекись водорода и др.), восстановители (гидросульфит), минеральные и органические кислоты (соляную, лимонную, виннокаменную и др.).

Для определения веществ, которые могли быть использованы для удаления текста, исследуемые документы изучают с целью установления участков, подвергшихся их действию. К главным признакам действия на бумагу травящих веществ относятся следующие: бумага в этих участках приобретает иную флуоресценцию; имеются остатки удаленных штрихов, особенно четко выступающие в ультрафиолетовых лучах; штрихи вновь нанесенного текста имеют расплывы; защитная сетка и линейки (при их наличии) частично или полностью обесцвечены.

Химическим исследованием устанавливают свободные щелочи и кислоты (они могут подвергаться нейтрализации), хлориды, сульфаты, оксалаты, тартраты, цитраты, кальций и марганец. При этом пользуются преимущественно микрокристаллическими реакциями обнаружения веществ и обязательно ставят контроль с участками без следов травления.

з) **И с с л е д о в а н и е к а р а н д а ш н ы х ш т р и х о в.** Карандаши по характеру пигмента их стержней разделяются на графитные, копировальные (графитные и цветные) и цветные. Стержни графитных карандашей в качестве пигмента содержат графит, графитных копировальных — графит и водорастворимый краситель, цветных — водорастворимый краситель. Штрихи графитных и графитных копировальных карандашей по внешнему виду сходны между собой; при увлажнении штрихи графитного карандаша не изменяются, а графитно-копировального — принимают цвет находящегося в них водорастворимого красителя. Штрихи цветных копировальных и цветных карандашей при увлажнении их ведут себя по-разному: первые расплываются, а вторые не расплываются.

§ 3. ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КЛЕЯЩИХ ВЕЩЕСТВ

Химико-криминалистическому исследованию подвергают разнообразные по своему составу клеящие вещества, находящиеся на различных поверхностях: на листах бумаги с текстом различного содержания (на записках, листовках); на клапанах конвертов, подвергавшихся вскрытию с целью хищения или ознакомления с содержащимися в них ценными или секретными материалами и с последующим заклеиванием конверта; на конвертах, в которых присылались анонимные письма; на товарных этикетках (переклеенных); на фотокарточках при установлении подлинности документов, в которых они находились, и на ряде других предметов. В зависимости от обстоятельств дела исследование клеев производят либо с целью определения их состава, либо для установления сходства их с представленными образцами.

1) **Краткие данные о составе клеев.** Клеящие вещества по происхождению разделяются на следующие четыре основные группы: 1) клеи растительные — крахмальный, декстриновый, канцелярный, гуммиарабик и др.; 2) клеи животные — казеиновый, глютиновый, альбуминовый; 3) клеи минеральные — силикатный — жидкое стекло; 4) искусственные органические клеи — из нитроцеллюлозы и искусственных смол. Из большого количества клеев исследованию чаще всего подвергаются клеи крахмальные, декстриновые, казеиновые, глютиновые, нитроцеллюлозные и силикатные.

а) **Крахмальный клей.** Этот клей изготовляют из различного вида крахмалов (картофельного, маисового, пшеничного и др.). Наличие его устанавливают реакцией с йодом (синее окрашивание), а сравнительное исследование производят по остаткам крахмальных зерен и их оболочек и по вводимым в них добавкам (бура, хлорид магния и др.).

б) **Декстриновый клей.** Декстрины получают преимущественно из картофельного и маисового крахмала путем нагревания последнего при высокой температуре (при поджаривании). Декстрины, как правило, содержат и неизмененные, сохранившие свои свойства зерна крахмала. По цвету декстрины бывают белые, палевые и желтые. Клей из декстрина готовят растворением его в горячей, а иногда и в холодной воде; в последнем случае в нем сохраняются зерна крахмала и декстрина. Определяют декстрины реакцией с йодом, от действия которого белый декстрины принимает фиолетовое окрашивание, палевый — ярко-красное и желтый — красно-желтое.

Сравнительное исследование декстринового клея производят по вводимым в него добавкам (бура, хлорид кальция, алюминиевые квасцы и др.), зернам крахмала, декстрина и их остаткам. Кроме чистых декстринового и крахмального клеев, применяют и смешанный декстриново-крахмальный клей.

в) **Казеиновые клеи.** Казеиновые клеи бывают двух видов: неводоупорные (обратимые) и водоупорные (необратимые). В качестве канцелярского и малярного клея применяют первый вид его. Готовят обратимый клей растворением казеина в едких щелочах, напатырном спирте или в буре и прибавляют к нему антисептик. В некоторые казеиновые клеи добавляют еще жидкое стекло, канифоль и хлорид магния.

Для определения казеинового клея применяют биуретовую реакцию (общая реакция на белок) и реакцию Адамкевича (смесь концентрированных уксусной и серной кислот); кроме того, казеиновый клей в отличие от глютинового имеет щелочную реакцию. Сравнительное исследование казеиновых клеев производят по наличию в них добавок (буры, жидкого стекла, канифоли и хлорида магния). Канифоль обнаруживают реакцией с уксусным ангидридом в присутствии концентрированной серной кислоты; жидкое стекло (кремневую кислоту) — реакцией с молибдатом аммония и бензидином; магний — микрокристаллической реакцией образования двойной его фосфорнокислой соли; буру — реакцией с куркумовой бумажкой и реакцией с фенолфталеином с последующим добавлением нейтрального глицерина, от которого происходит обесцвечивание раствора.

г) **Глютиновые клеи.** Эти клеи получили свое название от основной составной части их — глютина, получаемого при нагревании коллагена — белкового вещества, находящегося в сырье, из которого готовят этот вид клея. К глютиновым клеям относятся костный (из костей), мездровый (из шкур животных) и рыбный (из рыбьей чешуи). Обнаруживают их при помощи биуретовой реакции. В отличие от казеинового клея они имеют нейтральную или кислую реакцию. Из костного клея готовят канцелярский клей «Синдетикон»; из костного или мездрового — «Универсал» и столярный клей. Желатин представляет собой чистый глютин. Костный клей применяют также в комбинации с декстриновым или крахмальным клеем.

д) **Силикатный клей.** Силикатный клей состоит в основном из силиката натрия. Обнаруживают его по щелочной реакции на фенолфталеин (окрашивание не исчезает от хлорида бария) и реакциями на натрий и кремневую кислоту.

е) **Клей из нитроцеллюлозы.** Этот клей обнаруживают при помощи реакции с раствором дифениламина в концентрированной серной кислоте (реакция на нитрогруппу) и по пробе на вспышку.

§ 4. ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИ ЭКСПЕРТИЗЕ ОГНЕСТРЕЛЬНЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ И ОГНЕСТРЕЛЬНОГО ОРУЖИЯ

По делам, связанным с применением ручного огнестрельного оружия, химическому исследованию подвергают: 1) пороха для установления их вида; 2) участки материала, прилегающие к огнестрельному отверстию, для обнаружения на них признаков близкого выстрела (зерен пороха и копоти выстрела); 3) края огнестрельных повреждений для нахождения на них следов входного отверстия (кольца обтирания); 4) нагар в канале ствола оружия как признак произведенного выстрела, а также для установления вида пороха, которым был произведен выстрел; 5) дробь, картечь и пыжи с целью сравнительного исследования. Кроме того, следственными органами иногда ставится вопрос об установлении давности произведенного выстрела.

1) **С о с т а в п о р о х о в.** Пороха для стрельбы из ручного огнестрельного оружия бывают двух видов: дымные и бездымные. Дымный порох, называемый также черным, является механической смесью из калиевой селитры (72—78%), серы (9—12%) и древесного угля (12—16%) и представляет собой зерна черно-матового или бурокоричневого цвета. Бездымные пороха, точнее пороха коллоидного типа, состоят из пироксилина или из смеси пироксилина с нитроглицерином и содержат в своем составе, кроме того, стабилизаторы, придающие им стойкость, и флегматизаторы, повышающие их баллистические свойства. Основными стабилизаторами являются дифениламины (для пироксилиновых порохов) и производные мочевины (для нитроглицериновых порохов). В качестве флегматизаторов употребляется преимущественно камфара. Зерна бездымного пороха имеют различную форму (цилиндрическую, пластинчатую, трубчатую и др.) и различный цвет (от желтого и темно-желтого до темно-зеленого, а зерна, подвергшиеся обработке графитом, — темно-серого цвета).

2) **О п р е д е л е н и е в и д а п о р о х а.** При установлении вида пороха его обрабатывают горячей водой и проводят ряд химических реакций. Зерна бездымного пороха от действия воды не изменяются, а дымного — распадаются, при этом в осадке образуются сера и уголь, а в растворе — селитра.

Для определения дымного пороха проводят реакции на калий, нитраты и серу, а для обнаружения угля — и микроскопическое исследование.

Для обнаружения бездымного пороха его зерна после обработки их горячей водой помещают в раствор дифениламина в серной кислоте удельного веса 1,84 — при этом появляются медленно исходящие от зерен пороха вначале желто-зеленые и затем синие струйки. После этого зерна вынимают, просушивают и сжигают на предметном стекле — зерна сгорают со вспышкой, остаток их имеет ячеистое строение и при действии на него раствора дифениламина окрашивается в синий цвет.

3) **И с с л е д о в а н и е к о п о т и в ы с т р е л а.** По копоти выстрела устанавливают расстояние, с которого произведен выстрел, и вид примененного при этом пороха. Копоть выстрела дымного и бездымного пороха по составу различна. Копоть выстрела дымным порохом состоит в основном из сульфидов, быстро окисляющихся (в течение нескольких часов) до сульфитов, карбоната калия, сульфатов и угля, на которые и производят при ее установлении соответствующие реакции.

Копоть выстрела бездымным порохом содержит обгоревшие зерна его, продукты сгорания ударного состава капсюля — воспламенителя (соединения сурьмы), свинец, вымываемый из сердечника пули, медь, механически отделяемую от гильз и оболочек пули, и ряд других металлов. Частиц угля в копоти выстрела в составе современных порохов или совсем не имеется, или же они имеются в очень малом количестве. В настоящее время для установления копоти выстрела бездымным порохом проводят исследование на обгоревшие зерна его и на металлы — сурьму, свинец и медь.

Обгоревшие зерна пороха обнаружить по внешнему виду невозможно. Для их нахождения с участков, прилегающих к огнестрельному отверстию, делают соскобы скальпелем или счесы чистой зубной щеткой, которые затем промывают водой и по удалении из них волокон (при тканях) помещают в раствор дифениламина. Обгоревшие зерна пороха дают синее окрашивание и их исследуют так же, как и необгоревшие. При выстрелах с близкого расстояния у входного отверстия могут находиться необгоревшие и сохранившие свою форму зерна бездымного пороха, которые обнаруживают тщательным осмотром с помощью лупы и подвергают соответствующему исследованию.

Для установления наличия металлов применяют различные методы. По одному из этих методов вырезают прилегающую к отверстию ткань в виде сектора радиусом 3—4 см, удаляют из нее непосредственно находящийся у отверстия участок шириной около 2 мм (кольцо обтирания), а затем вырезанную ткань разрушают серной и азотной кислотами. Полученный минерализат исследуют на наличие сурьмы, свинца и меди по систематическому ходу анализа. По другому методу (ускоренному, разработанному Л. С. Бушуевой), так же как и в первом методе, делают вырезку ткани и обрабатывают ее 18% соляной кислотой при нагревании. В одной части полученной вытяжки определяют сурьму реакцией с родамином В, в другой — медь капельной

реакцией с желтой кровяной солью с применением салицилальдоксима и фторида натрия и в третьей части вытяжки определяют свинец реакцией с родизонатом натрия. И. С. Балагин предложил для открытия металлов в копоти выстрела электрографический метод, основанный на переводе металлов на бумагу, на которой они затем обнаруживаются при помощи соответствующих химических реакций.

Установление наличия кольца обтирания при определении входного отверстия производят только в случаях обнаружения зерен пороха и копоти выстрела. Кольцо обтирания при выстрелах бездымным порохом содержит те же элементы, что и копоть выстрела, но в очень малых количествах. Обгоревшие зерна пороха бывают такого малого размера, что изъять их из раствора дифениламина, с помощью которого они обнаруживаются, для дальнейшего исследования не удастся; металлы же (сурьма, медь, свинец) обнаруживают или ускоренным, или спектрографическим методом.

Определение в канале ствола оружия признаков произведенного из него выстрела состоит в обнаружении нагара, а при бездымном порохе — и в нахождении зерен, сохранивших свою форму. Нагар от дымного и бездымного пороха состоит из тех же элементов, что и соответствующая копоть выстрела. Состав нагара указывает и на вид использованного при выстреле пороха.

Для определения давности выстрела предложен ряд методов, которые, однако, практического значения не имеют, так как они являются недостаточно научно обоснованными. Время выстрела дымным порохом рекомендуют устанавливать по наличию в канале ствола сульфидов (запах сероводорода), образованию из сульфида железа его сульфата, который появляется в виде белых участков, по наличию влаги в нагаре и ее исчезновению и по появлению ржавчины. При бездымном порохе для определения времени выстрела также рекомендуют пользоваться изменениями, происходящими в нагаре и в канале ствола оружия. Отмеченные признаки находятся в прямой зависимости от условий хранения оружия, в частности от влажности воздуха, а поэтому их нельзя класть в основу экспертизы по установлению давности выстрела.

В 1948 г. А. И. Коган и Н. И. Шульгин предложили определять давность выстрела, произведенного бездымным порохом, по количеству находящихся в канале ствола оружия нитритов, являющихся продуктами взрывчатого превращения пороха. Авторы метода исходили из того, что окисление нитритов в канале ствола происходит закономерно. На практике это положение не подтвердилось, и предложенный метод не нашел применения.

4) **И с с л е д о в а н и е д р о б и и к а р т е ч и.** Химическое исследование дроби производят с целью установления ее сходства или различия; объектами этого исследования является, с одной стороны, дробь (картечь), обнаруживаемая в ранах пострадавших, трупах погибших и в различных предметах на месте происшествия, а с другой — дробь (картечь) и обрезки металла, отобранные у подозреваемых или пострадавших.

Дробь бывает двух видов: заводская и кустарная. Кустарную дробь изготовляют из сплавов различного состава путем отлива или обкаткой. Заводская дробь представляет собой свинцовые шарики правильной формы различного диаметра (от 1,25 до 5,5 мм), в зависимости от которого она имеет различные номера. Шары диаметром больше 5,5 мм называются картечью. В заводскую дробь добавляют еще мышьяк, способствующий образованию шариков более правильной формы, а при получении некоторых видов дроби (калевой) в нее вводят и сурьму. В качестве сырья при заводском изготовлении дроби применяют и различные изделия из свинца; в этих случаях в состав дроби могут входить и другие металлы. В зарубежных странах некоторые виды дроби покрывают никелем или медью.

Химическому исследованию дроби должно предшествовать определение ее удельного веса и номера, а затем уже при получении совпадающих результатов переходят к химическому анализу ее, которому следует подвергать возможно большее количество дроби и каждую дробицу отдельно.

В случае получения одинаковых результатов качественного сравнительного исследования образцов дроби производят количественное определение ее компонентов, в первую очередь основных — свинца и сурьмы. Перед химическим анализом дробь очищают от находящихся на ней посторонних веществ, в частности от жира, который удаляют обработкой органическими растворителями. Результаты химического исследования дроби имеют значение лишь при установлении различия ее в качественном или количественном составе; совпадающие же результаты не могут служить указанием на сходство сравниваемых образцов, так как находящиеся в них малые количества примесей при химическом исследовании могут быть и не обнаружены. В этих случаях необходимо применять более точный метод анализа — спектрографический.

И с с л е д о в а н и е п ы ж е й. Пыжи по назначению бывают пороховые, разделяющие заряд пороха от дроби, и дробовые, предназначенные для удержания дроби в патроне. По способу изготовления их делят на фабричные и самодельные. Фабричные пороховые пыжи изготовляют из войлока, сфангового торфа, из массы, состоящей из шерсти и бумаги, и из других материалов, а самодельные — из копты, войлока, фетра и др. В качестве пыжей в ряде случаев применяют бумагу, тряпки и волокнистые ве-

состоящую в том, что при действии на них 1 мл воды, 2 капель 20% спиртового раствора β -нафтола и 1 мл серной кислоты удельного веса 1,89 они растворяются с фиолетовым окрашиванием. Эту же реакцию дают и ацетатный шелк, и ошерстевшие целлюлозные волокна. Для определения белковых волокон применяют биуретовую и ксантопротеиновую реакции, а также реакцию с пикриновой кислотой. При биуретовой реакции волокна растворяют при нагревании в 10% растворе едкой щелочи, затем прибавляют несколько капель 2% раствора сульфата меди — при белковых волокнах появляется сине-фиолетовое окрашивание. Ксантопротеиновая реакция состоит в действии на волокна концентрированной азотной кислоты, от которой они принимают желтое окрашивание, переходящее от добавления избытка аммиака или едкой щелочи в оранжевое. Пикриновая кислота окрашивает белковые волокна в интенсивно желтый цвет, не исчезающий при промывании их водой. Приведенные реакции дают как природные, так и искусственные шерстяные волокна и натуральный шелк.

г) Вид целлюлозных волокон. Вид целлюлозных волокон устанавливают микроскопическим их исследованием в продольном положении и в поперечном срезе, а также при помощи химических реакций. Каждый вид искусственных целлюлозных волокон, как отмечалось выше, имеет однообразное строение; строение же природных целлюлозных волокон в продольном положении и на поперечном срезе различно. Так, например, для основной массы хлопковых волокон характерной является их лентообразная форма, спиральная скрученность, широкий канал и бобообразная или округлая форма поперечного среза; для мерсеризованных хлопковых волокон — цилиндрическая их форма, отсутствие перевитости, узкий, местами прерывающийся канал; для волокон льна — цилиндрическая форма, узкий канал, наличие сдвигов в виде поперечных линий, утолщения, иглообразные концы и многогранной формы с точечным каналом поперечный срез и т. д.

При определении вида целлюлозных волокон применяют реактив Швейцера (аммиачный раствор окиси меди), хлор-цинк-йод и флороглюцин. От реактива Швейцера большинство целлюлозных волокон набухает (в некоторых случаях неравномерно), а затем, как правило, растворяется. Неравномерное набухание с образованием шаровидных вздутий происходит у небеленых волокон хлопка; у волокон льна, которые приобретают узловатое строение, стенки их укорачиваются, канал приобретает зигзагообразный вид; у волокон пеньки образуется поперечная складчатость, переходящая в волокнообразную форму. Хлор-цинк-йод окрашивает большинство целлюлозных волокон в фиолетовый цвет с различными оттенками; волокна ацетатного шелка в отличие от других искусственных шелков окрашиваются в желтый или желтовато-коричневый цвет. Раствор флороглюцина в смеси винного спирта и соляной кислоты является реактивом на волокна, содержащие лигнин.

Кроме приведенных общих реакций, для определения некоторых видов целлюлозных волокон дополнительно применяют частные реакции. Так, при определении вискозных волокон проводят реакцию на серу, восстанавливая ее до сероводорода, а при определении медноаммиачных волокон исследуют их на медь; для отличия вискозного волокна от медноаммиачного применяют пикрокармин, который окрашивает волокна первого вида в слабо розовый цвет и второго — в сине-красный.

д) Вид белковых волокон. Вид белковых волокон устанавливают микроскопическим исследованием их в продольном положении и исследованием их поперечного среза, а также при помощи химических реакций. Для определения природных шерстяных волокон применяют реакцию на серу, для чего их обрабатывают 10% раствором едкой щелочи при кипячении до растворения, а затем образовавшийся при этом сероводород устанавливают реакциями с уксуснокислым свинцом и с нитропруссидом натрия. Для определения искусственных белковых волокон их нагревают с 10% раствором едкой щелочи; по остывании раствор нейтрализуют серной кислотой, а затем прибавляют равное количество 18% серной кислоты и 4—5 капель фуксинсернистой кислоты. При искусственной шерсти появляется красно-фиолетовое окрашивание (реакция на формальдегид).

е) Исследование тканей. Ткани представляют собой переплетение двух систем нитей — продольных, называемых основой, и поперечных, называемых утком. При сравнительном исследовании тканей используют ряд свойственных им признаков. Основными признаками являются вид переплетения нитей основы с нитями утка, вид пряжи, природа волокнистых веществ, природа красителей (при окрашенных тканях).

Все переплетения разделяются на три основные группы: 1) гарнитуровое, называемое еще полотняным, или суконным; 2) саржевое, или киперное; 3) сатиновое, или атласное.

В гарнитуровом переплетении, являющемся самым распространенным, нити основы находятся сверху нитей утка через одну нить. Так, если нечетные нити основы лежат поверх нити утка, то четные нити будут находиться под нитью утка. При гарнитуровом переплетении нити основы и утка могут быть двойными или тройными. Такая разновидность переплетения называется двойной или тройной гарнитурой.

В другой разновидности гарнитурового переплетения нити основы или нити утка являются сдвоенными; это переплетение называется репсовым. Репс бывает продольным, или уточным, и поперечным, или основным. Саржевое переплетение является более сложным; ткани, вырабатываемые по этому виду переплетения, имеют на своей поверхности полосы различной ширины и рельефности. Сатиновое переплетение характеризуется наличием на лицевой стороне тканей преимущественно нитей утка, нити же основы проступают на лицевую сторону лишь для связи с нитями утка. В атласном переплетении, наоборот, на лицевой стороне тканей находятся преимущественно нити основы, а нити утка проступают на эту сторону для связи с нитями основы.

При изучении вида переплетения в тканях применяют графленую на клетки бумагу, в которой вертикальный ряд клеток соответствует нитям основы, а горизонтальный ряд — нитям утка. Для изображения положения нитей квадратки, соответствующие нитям основы, расположенным сверху нитей утка, закрашивают, а квадратки, соответствующие нитям основы, расположенным под нитями утка, остаются незакрашенными. В каждом переплетении имеется так называемый раппорт ткани, представляющий собой выделенный по основе и утку участок, за пределами которого идет повторение рисунка этого участка.

Приведенные виды переплетения имеют много разновидностей, которые бывают настолько сложными, что разобраться в них может только специалист.

К р у т к а п р я ж и. Большинство тканей вырабатывают из некрученых нитей (пряжи); лишь в некоторых тканях кручеными являются или обе системы нитей, или же только нити основы. Крутка пряжи бывает различной степени и разного направления — вправо или влево.

ж) П р и р о д а в о л о к н и с т ы х в е щ е с т в. Нити основы и утка могут состоять из волокон различного происхождения, поэтому сначала устанавливают систему нитей (основа и уток), а потом переходят к раздельному их исследованию по приведенной методике. При окрашенных волокнах с них перед исследованием удаляют красители извлечением водно-пиридиновым раствором или же действием на них окислителями или восстановителями.

При исследовании красителей (на тканях) устанавливают класс, к которому принадлежит исследуемый краситель, или же производят сравнительное исследование его с представленными образцами. Для установления класса красителей на волокне пользуются специальными таблицами и при сравнительном исследовании пользуются теми же реактивами, которые применяют при исследовании штрихов цветных чернил.

§ 6. ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА ПО ДЕЛАМ О ПОЖАРАХ

Пожары происходят от различных причин. Установлению их способствуют химико-криминалистические исследования вещественных доказательств с места происшествия, а также знакомство с этими причинами. Пожары могут возникать от непосредственного зажигания горящими телами, самовозгорания, взрыва газов, паров и пыли и многих других причин.

1) Н е п о с р е д с т в е н н о е з а ж и г а н и е г о р я щ и м и т е л а м и. Непосредственное зажигание происходит при поджогах или при неосторожном обращении с огнем. Выяснению, от какой из этих причин возник пожар, иногда помогает исследование материалов с места происшествия, которые могут содержать остатки примененного при поджоге легковоспламеняющегося вещества. Для поджога могут быть использованы многие горючие жидкости; при химическом же исследовании обнаруживают главным образом керосин; другие жидкости, как правило, быстро улетучиваются с вещественных доказательств. Керосин может находиться на остатках различных материалов, использованных для поджога, на земле в очаге возникновения пожара и на деревянных предметах (на полу и на стенах), подвергавшихся обливанию горючей жидкостью.

Керосин определяют в основном по запаху; для более отчетливого выявления его исследуемые материалы перегоняют с водяным паром. Дистиллят при наличии запаха керосина извлекают эфиром. Остаток по удалении эфира будет иметь уже более отчетливый запах, кроме того, он приобретает характерную флуоресценцию при освещении его ультрафиолетовыми лучами. При отсутствии запаха керосина дистиллят выливают из приемника, при этом на внутренних стенках его может находиться адсорбированный керосин, определяемый по запаху.

2) С а м о в о з г о р а н и е. Самовозгорание происходит за счет накопления в горючих материалах тепла, образующегося при протекающих в них различного вида процессах — биологических, физических и химических. Наиболее склонны к самовозгоранию растительные продукты, жиры и масла, древесный уголь, сульфиды железа, ископаемое топливо, химические вещества и смеси.

При самовозгорании растительных веществ вначале в них идут биологические процессы, вызывающие обугливание некоторых видов органических веществ, а затем

физические, связанные с поглощением образовавшимся углем кислорода воздуха с выделением тепла, которое может накапливаться и привести к воспламенению.

Самовозгораться могут олифы и масла, имеющие в своем составе ненасыщенные высшие жирные кислоты, которые, подвергаясь окислению, выделяют большое количество тепла. Самовозгорание жиров наступает только при определенных условиях — при наличии большей поверхности их, подвергающейся окислению, и при накоплении образующегося при этом тепла; такие условия создаются при пропитывании жирами волокнистых веществ и тканей, при хранении их в компактном состоянии и в теплом помещении. Способность к самовозгоранию зависит от вида жира, его количества и природы волокнистых веществ. Более опасными в отношении самовозгорания являются так называемые высыхающие масла, а особенно олифы, приготовленные из них, и животные волокна. Самовозгорание происходит при содержании соответствующих жировых веществ от 3 до 5% и может наступить через различное время — от получаса до нескольких суток.

При подозрении на возникновение пожара от самовозгорания промасленных тряпок их остатки (в случае обнаружения) поступают на химическую экспертизу для обнаружения в них жировых веществ и установления их природы, а также для определения вида волокнистых веществ.

Древесный уголь самовозгорается за счет тепла, образующегося при адсорбировании им воздуха. Легче самовозгорается свежеприготовленный уголь; старый уголь также может сохранить эту способность (известны случаи самовозгорания угля 13-дневной давности). По данным Э. Шварца, уголь, потерявший способность к самовозгоранию, может вновь ее приобрести в случае его измельчения (при транспортировке), увлажнения водой и последующего просушивания, а также при его прокаливании.

Самовозгорание ископаемого топлива. Самовозгораться могут бурые угли и каменные угли, за исключением угля марки Т. Самовозгорание происходит за счет протекающих в них двух процессов: первый из них состоит в адсорбировании поверхностью угля паров и газов (температура при этом поднимается до 60°), а второй — в окислении массы угля и находящихся в нем примесей в виде серо-содержащих органических веществ и сульфидов железа. Образование тепла происходит в основном за счет окисления угля. Измельчение угля при транспортировке и выветривании и хранение его в больших штабелях способствуют самовозгоранию.

Самовозгорание химических веществ. Самовозгораться могут очень многие вещества, причем этот процесс идет под действием на них воздуха или воды или же при смешивании их друг с другом.

На воздухе самовозгораются белый фосфор, сажа (в первое время после ее изготовления на производстве), скипидар (при пропитывании им тряпок и волокнистых веществ), алюминиевая пудра и многие другие вещества. Многие вещества при действии на них воды выделяют такое количество тепла, что может произойти воспламенение соприкасающихся с ними горючих материалов или же веществ, образующихся при этой реакции. Указанными свойствами обладают негашеная известь, фосфид кальция, карбид кальция, щелочные металлы (калий, натрий, рубидий и цезий) и ряд других веществ.

Негашеная известь выделяет наибольшее количество тепла при взаимодействии с водой в отношении 3 : 1. Она может разогреваться до свечения и воспламенять соприкасающиеся с ней горючие материалы. Фосфид кальция при действии воды выделяет самовоспламеняющийся фосфористый водород. Карбид кальция при взаимодействии с водой образует ацетилен, который от выделяющегося при этой реакции тепла может воспламениться или дать взрыв (при больших количествах воды воспламенения и взрыва не происходит). Ацетилен может загореться и за счет фосфористого водорода, образующегося из фосфида кальция, который в качестве примеси может находиться в карбиде его.

Щелочные металлы при действии на них воды выделяют такое количество тепла, что происходит воспламенение выделяющегося при реакции водорода.

Воспламенение горючих веществ происходит и в результате специального действия на них окислителей. К числу таких случаев относятся следующие: 1) воспламенение растительных веществ (льна, хлопка, соломы, деревянных опилок и стружек) при действии на них концентрированной азотной кислоты; 2) воспламенение деревянной тары при хранении в ней хлорной извести; 3) воспламенение смеси перманганата калия с глицерином или этиленгликолем; 4) воспламенение смеси перекиси натрия с растворимыми в воде горючими жидкостями и т. д.

При пожарах от самовозгорания химических веществ объектами химической экспертизы могут являться остатки этих веществ, например в виде фосфорного ангидрида, гидрата окиси кальция, окисей щелочных металлов и др.

Взрывы паров, газов и некоторых видов пыли могут возникнуть только при определенной их концентрации в воздухе и от открытого источника огня, порой находящегося даже в отдалении или в другом помещении, или от искры электричества (при неисправной электропроводке); от искр, образующихся при ударе одного твердого

предмета о другой (металла о камень, камня о камень и т. п.), или от искр статического электричества. В смеси с воздухом дают взрывчатые смеси метан, ацетилен, пары бензина, различного вида пыль (мучная, сахарная, декстриновая, крахмальная, серная) и многие другие вещества. Взрывоопасная концентрация метана в воздухе лежит в пределах от 4 до 16%; бензина — от 2,6 до 7% и ацетилена — от 3 до 80%.

§ 7. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЯТЕН, ПЫЛИ И ГРЯЗИ

Пятна, пыль и грязь могут являться объектами химико-криминалистического исследования по различным делам. Они могут находиться на одежде, обуви и частях тела подозреваемых и пострадавших, на орудиях, использованных при совершении преступлений, и на других предметах. Пятна в своем составе могут содержать жировые вещества, смолу хвойных деревьев, сахаристые вещества (сахар, патоку, мед), клеящие вещества, различные красители и др.

При жировых пятнах в первую очередь устанавливают, является ли находящийся в них жир растительным, животным или минеральным. Для разрешения этого вопроса жировое вещество извлекают из пятен органическим растворителем, а затем омыляют. При этом минеральные масла в отличие от растительных и животных не омыляются. Кроме того, минеральные масла имеют характерную для них голубую флуоресценцию. При достаточном количестве выделенного жира проводят дальнейшее исследование с целью определения его вида, т. е. определяют некоторые физические константы и проводят некоторые химические реакции.

При смоляных пятнах проводят реакцию на канифоль с уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты удельного веса 1,84.

Для определения в пятнах сахаристых веществ производят из них водную вытяжку, которую исследуют на моносахариды (мед и патока) и на дисахариды (тростниковый сахар). При определении натурального меда проводят также микроскопическое исследование с целью обнаружения цветочной пыльцы.

Красители, подвергающиеся химико-криминалистическому исследованию, по своему происхождению могут быть трех видов — растительные (от овощей, ягод и зеленых частей растений), органические синтетические и минеральные. Эти красители подвергаются сравнительному исследованию с представленными образцами, а в некоторых случаях устанавливают и их происхождение. Оба эти вида исследования проводят по специальным методикам.

Пыль и грязь встречаются двух видов: неорганическая (глина, мел, штукатурка, уголь, металлы и др.) и органическая (мука, цветочная пыльца, остатки семян, листьев, древесины и т. д.).

При исследовании пыли и грязи применяют как химические, так и микроскопические методы.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азот, окислы 363
 — — отсутствие в серной кислоте, реакция 42
 Аконит джунгарский 267
 — — клубни 61
 — каракольский 267
 — клетки каменистые 268
 — ядовитость 267
 Аконитин 268
 — доза смертельная 269
 — качественное обнаружение 268
 — кристаллы перманганата 269
 — отравление 268
 — — судебнохимическое доказательство 268
 — токсикологическое значение 269
 Акрихин 240
 — качественное обнаружение 240
 Акт судебнохимической экспертизы 30
 — — — заключение 31
 Алкалоиды 193
 — диссоциация (константа) 195
 — извлечение из объектов животного происхождения 197
 — — — растительного материала 197
 — изолирование 197
 — исследование осадительными реактивами 198
 — классификация 211
 — количественное определение 209
 — — — весовой метод 210
 — — — значение в судебной химии 210
 — — — объемный метод 210
 — метод адсорбции 198
 — микрокристаллоскопические методы исследования 206
 — определение 193
 — отравления 194
 — оценка результатов реакций 201
 — очистка осадка 197
 — растворимость 196
 — реакция окрашивания 202
 — свойства физические 194
 — — химические 194
 — соли 195
 — судебнохимическое исследование 194
 — техника проведения реакции 201
 — фармакологические методы исследования 207
 Алкоголь амиловый 38, 108
 — — — амиловый, доза смертельная 110
 — — — изолирование 108
 — — — качественное обнаружение 109
 — — — — в биоматериале 109
 — — — — — производственных помещений 110
 — — — — — спиртном напитке 109
 — — — токсикологическое значение 110
 — изоамиловый 108
 — метиловый 95
 — — дозы смертельные 100
 — — изолирование из биоматериала 95
 — — — качественное обнаружение 95
 — — — количественное определение 97
 — — — — в воздухе производственных предприятий 99, 101
 — — — — — жидкостях 97
 — — — — — органа трупов 98
 — — — — колориметрирование 99
 — — отравления 100
 — — токсикологическое значение 99
 — этиловый 37, 101
 — — абсолютный 38
 — — изолирование из биоматериала 101
 — — — исследование 38
 — — — качественное обнаружение 101
 — — — количественное определение 103
 — — — — в воздухе производственных помещений 108
 — — — — — жидкостях 97, 103
 — — — — — крови 106, 107
 — — — — — органах 103
 — — — — — расчеты 107
 — — — метод высаливания 104
 — — — — нитритный 104
 — — — применение 37
 — — — примеси 38
 — — отравление 109
 — — способ Видмарка 106
 — — — судебнохимическое значение 107
 — — — токсикологическое значение 107
 Алкамин 268
 Альдегид 114
 — муравьиный 114
 Амигдалин, отравления 75
 Амилацетат 110
 Амилнитрит 111
 Амины ароматические 130
 Амтал-натрий 174
 Аммиак 47, 364

Аммиак в воздухе производственных помещений 365
 — качественное обнаружение 364
 — количественное определение 364
 — растворы 47
 — токсикологическое значение 365
 — хранение 48
 Аммоний, гидрат окиси 47
 — — — пригодность в судебнохимическом анализе 47
 — сульфид 48
 Анабадуст 226
 Анабазин 224
 — изолирование 225
 — как инсектицид 226
 — качественное обнаружение 225
 — кристаллы йодвисмутата 226
 — токсикологическое значение 225
 — физиологическое действие 226
 — характеристика 224
 Анализ судебнохимический 34
 — — общий ход 286
 — — полный 68
 — — частичный 68
 Ангидрид мышьяковистый, испытание предварительное 63
 Анилин 130
 — изолирование 130
 — качественное обнаружение 128
 — количественное определение 132
 — определение в воздухе производственных предприятий 130
 — — — — — производных его 132
 — отравление 133
 — перевод в индофенол 132
 — предельно допустимая концентрация в воздухе 132
 — производные 184
 — токсикологическое значение 132
 Антипирин 270
 — изолирование 270
 — качественное обнаружение 270
 — количественное определение 270
 Антифебрин 184
 — качественное обнаружение 185
 — количественное определение 189
 — отличие от фенацетина 188
 — судьба в организме 189
 — ядовитые свойства 184
 Антифриз 113
 Апоморфин 247
 — качественное обнаружение 248
 — токсикологическое значение 248, 251
 — характеристика 247
 Аппарат Марша 310
 — — испытание минерализата 311
 — — подготовка 310
 — — проверка на отсутствие мышьяка 311
 Аптекарский приказ 8
 Ареколин 216
 — изолирование 218
 — доза лечебная 219
 — качественное обнаружение 218
 — — — — — общеалкогоидными реактивами 218
 — — — — — раствором йодида висмута в йодиде калия 218
 — кристаллы йодвисмутата 219
 — перегонка с водяным паром 218

Ареколин, растворимость 217
 — токсикологическое значение 219
 — физиологическое действие 219
 — характеристика 217
 Арсенит кальция 318
 — натрия 318
 Атебрия 240
 Атоксил 318
 Атропин 227
 — влияние на центральную нервную систему 230
 — доза смертельная 231
 — изолирование 227
 — качественное обнаружение 228
 — токсикологическое значение 230
 — фармакологическое испытание 230
 — характеристика 227
 Ацетанилид 184
 Ацетон 119
 — качественное обнаружение 119
 — количественное определение 120
 — токсикологическое значение 120
 Барбамил 174
 — качественное обнаружение 174
 — кристаллы 174
 Барбитураты 161
 Барий 289
 — доза смертельная 292
 — изолирование солей 289
 — качественное обнаружение 289
 — — — — — в осадке $BaSO_4$ после отделения $PbSO_4$ обработкой ацетатом аммония 289
 — — — — — в растворе после обработки сплава азотной кислотой 270
 — количественное определение 290
 — — — — — в воздухе производственных предприятий 290
 — микрокристаллические реакции 289
 — отравление 291
 — сульфат, наличие растворимых солей 290
 — токсикологическое значение 291
 Бензин, содержащий ТЭС 298
 Бензол 123
 — изолирование 123
 — качественное обнаружение 123
 — — — — — в воздухе производственных помещений 124
 — отравления 125
 — профилактика 125
 — смерть 125
 — токсикологическое значение 124
 — ядовитость 125
 Бертолетова соль 366
 — — в моче 367
 — — пыли помещений 367
 — — качественное обнаружение 366
 — — количественное определение 366
 — — токсикологическое значение 367
 Бром 378
 — качественное обнаружение 378
 Бромиды 378
 — качественное обнаружение 378
 — — — — — в воздухе 378
 — характеристика 261
 — физиологическое действие 262
 — токсикологическое значение 262
 Бруцин 261

Брудин, изолирование 261
— качественное обнаружение 261
Бумага 380
— водяные знаки 381
— минеральные вещества 382
— наполнители 380
— определение вида и природы волокнистых веществ 381
— признаки механические 381
— — физические 381
— проклеивающие вещества 380
— — — исследование 381
— состав 380
— химико-криминалистическое исследование 380
Бюро судебно-медицинской экспертизы 21
— — — отделение судебнохимическое 22
— — — состав 21

Вератрин 266
— инсектицидные свойства 266
— качественное обнаружение 266
Веронал 168
— качественное обнаружение 168
— микрокристаллические реакции 169
— токсикологическое значение 168
Вех ядовитый, клубни 60
Вещества балластные 206
— волокнистые 388
— — белковые, вид 389
— — — искусственные 388
— — — природные 388
— — — исследование 388
— — минеральные 388
— — — определение волокон 388
— — синтетические 388
— — характеристика 388
— — целлюлозные, вид 389
— — — искусственные 388
— — — природные 388
— клеющие 385
— — состав 385
— — химическое исследование 385
— сильнодействующие 66
— — исследование обязательное 67
— — классификация 66
— ядовитые 66
— химические, имеющие токсикологическое значение 66
— ядовитые 55
— — действие на организм 55
— — определение 55
— — распределение в организме 55
Висмут 336
— качественное обнаружение 336
— количественное определение 336
— токсикологическое значение 337
Вода 36
— дистиллированная 36
— — исследование 37
— — применение в судебнохимическом анализе 36
— — хранение 37
Водород фосфористый 138
— — качественное обнаружение 139
— — — ускоренное 141
— хлористый 364

Волокна белковые, вид 389
— определение 388
— — проба на горение 388
— — — термopластичность 388
— — химические реакции 388
— целлюлозные, вид 389
Выстрел, давность его 387
— копыт, исследование 386

Газ светильный 375
Галогенопроизводные ядовитые 79
— — качественное обнаружение 80
Галогены 376
Гаммексан 89
Гексахлоран 89
— в воздухе производственных предприятий 92
— — пищевых продуктах 92
— доза смертельная 92
— качественное обнаружение 90
— количественное определение 91
— растворители 89
— токсикологическое значение 91
Гексахлорциклогексан 89
Гексенал 172
— качественное обнаружение 172
Гексоген 183
— изолирование 183
— качественное обнаружение 183
— количественное определение 183
Героин 246
— качественное обнаружение 247
— отличие от морфина 247
Гидрат окиси аммония 47
— — калия 49
— — натрия 49
Гидрохинон 125, 137, 179
— качественное обнаружение 180
— количественное определение 180
Глюциамин 227
— характеристика 227
Гипаконитин 268
Глицерин как вредный консервант 58
Гниение 63
Гранозан 335
Грязь, исследование 392

ДДТ 93
— качественное обнаружение 93
— количественное определение 94
— токсикологическое значение 94
Денитрация минерализата 282
— — мочевиной 284
— — сульфитом натрия 284
— — формальдегидом 284
Дехлорирование минерализата 286
Диализ как метод изолирования 359
— методика 359
Диализат 360
— кислоты минеральные 360
— — — доза смертельная 361
— — — токсикологическое значение 360
Диализатор 359
Диацетилморфин хлористоводородный 246
Дихлорэтан 86
— в воздухе производственных предприятий 89
— — зерне 89

- Дихлорэтан, картина отравления 88
 - качественное обнаружение 86
 - количественное определение 88
 - токсикологическое значение 88
- Дициан, отравление 75
- Дикаин 236
 - качественное обнаружение 236
- Диметиламиноантипирин 271
- Диметилкетон 119
- Диметил-пара-фенилендиамин 193
- Диметилртуть 335
- Динитробензол 181
- Динитротолуол 181
- Диоксибензол 125
- Дионин 246
 - качественное обнаружение 246
 - токсикологическое значение 251
 - характеристика 246
- Дихлордифенилтрихлорметилметан 92
- Диэтил-пара-фенилендиамин 193
- Доказательства вещественные 5
 - — биологические 56
 - — — план судебнохимического исследования 56
 - — — запах 58
 - — — инородные включения 59
 - — — — анализ 60
 - — — — осмотр 59
 - — — испытание крупинки подозрительных на мышьяковистый ангидрид 63
 - — — — предварительные 57
 - — — консервированные 57
 - — — консистенция объекта 57
 - — — морфологический состав объекта 57
 - — — наружный осмотр 57
 - — — определение 5
 - — — охрана 29
 - — — реакция среды 60
 - — — — кислая 60
 - — — — — определение 60
 - — — — — щелочная 62
 - — — регистрация 29
 - — — характер объекта 57
 - — — химическое исследование 5, 6
 - — — хранение документов 32
 - — — цвет 59
- Документация при направлении на судебнохимическую экспертизу 26
 - экспертизы 29
- Документы судебнохимической экспертизы, хранение 32
- Дробь заводская 387
 - исследование 387
 - кустарная 387
- Дульцин 189
 - качественное обнаружение 190
 - количественное определение 191
- Железо, определение в нем свинца 293
 - соли окиси, отсутствие его в соляной кислоте 44
- Жидкость паяльная 347
 - этиловая 298
- Журнал рабочий судебного химика 30
- Загустители чернил 382
- Запах объекта исследования 58
- Зелень парижская (швейнфуртская) 318
- Извлечение подкисленной водой 148
 - — — достоинства 150
 - — — коэффициент распределения 151
 - — — метод Драгендорфа 149
 - — — недостатки 150
 - — — скоростной метод 149
 - — — техника 149
 - — — подкисленным спиртом 144
 - — — — алкалоидов, принцип 145
 - — — — достоинства 148
 - — — метод Стаса—Отто 145
 - — — — недостатки 148
 - — — — техника 146
 - — — — хлороформом 147
 - — — ртути эфиром 331
- Изоамилацетат 110
- Инсектицид контактный 94
- Интотоксикация, определение 55
- Исследование судебнохимическое 25
 - — на наличие металлических ядов, схема 354
 - — — особенности 25
 - — — оценка результатов 32
 - — — правила проведения 27
- Изохинолин, производные, реакции окрашивания 249
- Йод 378
 - в моче 379
 - качественное обнаружение 378
 - растворы 199
 - свободный, исследование пятен 379
- Йодид висмута, раствор в йодиде калия 199
 - кадмия, раствор в йодиде калия 199
 - калия 199
 - ртути, раствор в йодиде калия 199
- Кадмий 339
 - доза смертельная 343
 - качественное обнаружение 339
 - количественное определение 341
 - концентрация в воздухе предельная 343
 - микрокристаллические реакции 341
 - проверочные реакции 340
 - токсикологическое значение 342
- Кали едкое 49, 365
 - — исследование 49
 - — приготовление 49
- Каломель 335
- Кантаридин 177
 - качественное обнаружение 178
 - токсикологическое значение 178
- Карбонат аммония 50
 - калия 50
 - натрия 50
- Картель, исследование 387
- Катионы, токсикологически важные 286
 - — — качественное обнаружение 286
 - — — количественное определение 286
 - — — III аналитической группы, исследование 343
- Квиэтал 175
 - качественное обнаружение 175
 - микрокристаллические реакции 176
- Керосин, определение 390
- Кетоны 114

Кислота (ы) азотная 42, 362
 — — в воздухе производственных помеще-
 ний 363
 — — исследование 42
 — — качественное обнаружение 362
 — — отсутствие в серной кислоте, реак-
 ция 42
 — — применение 42
 — — примеси 42
 — — токсикологическое значение 362
 — — хранение 43
 — барбитуровая 161
 — — возгонка 167
 — — доза смертельная 177
 — — качественное обнаружение 167
 — — количественное определение 176
 — — производные ее 161
 — — растворимость 163
 — — реакция общая с аммиачным рас-
 твором кобальта 168
 — — свойства 161, 164
 — — судьба в организме 176
 — — токсикологическое значение 176
 — — экстрагирование 161
 — бензойная 158
 — — качественное обнаружение 158
 — — количественное определение 159
 — виннокаменная 45
 — диэтилбарбитуровая 168
 — изоцианистая 75
 — карболовая 136
 — — очищенная 138
 — карбиновые алифатического ряда 120
 — меконная, качественное обнаружение
 250
 — меркурисалициловая 335
 — нитрозилсерная 282
 — орто-оксибензойная 155
 — отгонка, прибор 361
 — пикраминная 152, 153, 199
 — — качественное обнаружение 153
 — — количественное определение 154
 — — обнаружение в воздухе производ-
 ственных помещений 154
 — — — моче 154
 — — окисление продукта восстано-
 вления 154
 — — токсикологическое значение 155
 — платинохлористоводородная 199
 — салициловая 155
 — — качественное обнаружение 155
 — — количественное определение 156
 — — обнаружение в вине 157
 — — — напитках 157
 — — — пищевкусных продуктах 157
 — — токсикологическое значение 157
 — серная 40, 361
 — — исследование 40
 — — качественное обнаружение 361
 — — количественное определение 362
 — — отгонка 361
 — — — прибор для отгонки кислот 361
 — — отсутствие в соляной кислоте, реак-
 ция 44
 — — предельная концентрация в воз-
 духе 361
 — — применение 40
 — — примеси 40
 — — — окислов азота 42

Кислота(ы) серная, примеси свинца 42
 — — — селена 41
 — — хранение 42
 — синильная 73
 — — доза смертельная 75
 — — качественное обнаружение 73
 — — количественное определение 74
 — — наличие в вещественных доказа-
 тельствах 79
 — — обнаружение в присутствии ферро-
 и феррицианидов калия 79
 — — отгонка 73
 — — отравления 75
 — — — профилактика 77
 — — проба 65
 — — сохраняемость в органах 77
 — — токсикологическое значение 75
 — — ядовитость 75
 — соляная 43, 363
 — — в воздухе производственных поме-
 щений 364
 — — исследование 43
 — — качественное обнаружение 363
 — — количественное определение 363
 — — применение 43
 — — примеси 43
 — — хранение 44
 — уксусная 45, 120
 — — доза смертельная 121
 — — изолирование 120
 — — исследование 45
 — — качественное обнаружение 121
 — — количественное определение 121
 — — судебнохимическое значение 121
 — — токсикологическое значение 121
 — фенилэтилбарбитуровая 171
 — фосфористая 138
 — — качественное обнаружение 139
 — — — — ускоренный метод 141
 — фосфорноватистая 138
 — — качественное обнаружение 139
 — — — — ускоренный метод 141
 — фосфорновольфрамовая 199
 — фосфорномолибденовая 199
 — цианистоводородная 73
 — щавелевая 45
 Классификация алкалоидов 211
 — — ациклические 212
 — — неуставленного строения 212,
 266
 — — производные изохинолина (β , γ -бен-
 зопиридина) 211, 242
 — — — индола (бензопиррола) 212, 256
 — — — пиридина 211, 212
 — — — пурина (пиримидина) 212, 263
 — — — тропана (пиперидил-пирроли-
 дина) 211, 226
 — — — хинолина (β -бензопиридина)
 211, 237
 — — сильнодействующих веществ 66
 Клей крахмальный 385
 — глютиновый 385
 — декстриновый 385
 — казеиновый 385
 — пнтроцеллюлезный 385
 — силикатный 385
 Книга актовая 30
 Кодеин 245
 — изолирование 245

Кодеин, качественное обнаружение 245
 — количественное определение 246
 — токсикологическое значение 251
 — характеристика 245
 Кокаин 232
 — доза смертельная 235
 — заменители синтетические 236
 — изолирование 232
 — качественное обнаружение 233
 — — реакции микрокристаллические 233
 — кристаллы 234
 — токсикологическое значение 235
 — фармакологическое испытание 235
 — характеристика 232
 Кольцо обтирания 387
 Кониин 212
 — извлечение 213
 — качественное обнаружение 214
 — — — образование йодвисмутата 214
 — — — солей 215
 — — — общеалкалоидными реактивами 214
 — микрокристаллические реакции 215
 — перегонка с водяным паром 213
 — растворимость 213
 — токсикологическое значение 215
 — характеристика 213
 Консервирование вещественных доказательств 57
 — — — преступное 58
 Константа диссоциации алкалоидов 195
 Концентрация взрывоопасных веществ 392
 Копоть выстрела, исследование 386
 Кофеин 264
 — изолирование 264
 — качественное обнаружение 264
 — — — реакция образования мурексида 264
 — отличие от теобромина 265
 — токсикологическое значение 266
 — физиологическое действие 266
 — характеристика 264
 Коэффициент распределения 151
 — — определение 151
 Краска для волос, наличие пара-фенил-диамина 191
 Кремнефторид бария 372
 — натрия 372
 — — качественное обнаружение 372
 — — токсикологическое значение 372
 Кремнефтористые соли 372
 Креолин 138
 Кристаллоза 160
 Кристаллы аконитина, перманганат 269
 — анабазина, йодвисмутат 226
 — ареколины, йодвисмутат 219
 — барбамила, кристаллизация из серной кислоты 174
 — — с хлор-цинк-йодом 174
 — бария, йодат 289
 — — сульфат 289
 — вероната, кристаллизация из серной кислоты 169
 — — с аммиачным раствором нитрата серебра 169
 — — — меднопиридиновым реактивом 169

Кристаллы вероната с хлор-цинк-йодом 169
 — квиэтата, кристаллизация из серной кислоты 175
 — — с меднопиридиновым реактивом 176
 — кокаина, перманганат 234
 — кониины, йодвисмутат 215
 — — хлоргидрат 215
 — люминала, кристаллизация из серной кислоты 171
 — — с меднопиридиновым реактивом 171
 — мышьяковистого ангидрида 63, 312
 — никотина, йодвисмутат 223
 — ртути двуйодистой 328, 330
 — свинца, гексанитрат калия, меди и свинца и хлорида цезия 295
 — цинка, тетрароданмеркуриат 345
 — эвипана, кристаллизация из серной кислоты 173
 — — с меднопиридиновым реактивом 172
 — — — хлор-цинк-йодом 172
 — этаминала, кристаллизация из серной кислоты 173

Лак 370

— приготовление 371

Лактоны 177

Летучесть вещества, связь с молекулярным весом 70

Люминал 171

— качественное обнаружение 171
 — кристаллизация из серной кислоты 171

Марганец 349

— в организме человека 352
 — доза смертельная 352
 — изолирование 349
 — качественное обнаружение 350
 — количественное определение 351
 — токсикологическое значение 351

Масло сивушное 108

Мединал 168

Медь 337

— весовое определение 338
 — качественное обнаружение 337
 — количественное определение 338
 — колориметрическое определение 338
 — объемное определение 338
 — токсикологическое значение 338

Мезаконитин 268

Меркузал 335

Метод(ы) аргентометрического определения мышьяка 317

— Васильевой 333

— Драгендорфа 149

— микрокристаллохимические 206

— Павловской 332

— Полежаева 330

— — поглотительный раствор 330

— — составной раствор 330

— — стандартный раствор 331

— Стаса—Отто 145

Метанол 95

Метилбензол 125

Метилмеркурийодид 335

Метилмеркуроксид 335

Миарсенол 318

Миндаль горький, отравление 75

Минерализат 282

- насыщение сероводородом 305
- удаление окислителя после обработки биоматериала хлором в момент выделения 286
- — — остатков окислов азота 282
- — — — гидролизный способ 282
- — — — с помощью химических веществ 283
- Минерализация 272
- влажная 272
- история 273
- методы 275
- — общие 275
- — сравнительная характеристика 277
- — частные 275
- мокрая 272
- нитратом аммония и серной кислотой 279
- — — достоинства и недостатки 280
- — — техника 280
- обработка хлором в момент выделения 277
- осадок 286, 325, 354
- пергидролем 280
- подготовка объекта 275
- — — количество 275
- сплавлением с натриевой селитрой и содой 281
- серной и азотной кислотами 276
- — — достоинства и недостатки 277
- серной кислотой и нитратом аммония 279, 280
- — — — достоинства и недостатки 280
- — — — техника 280
- сжиганием простым 281
- — — техника 281
- Морфин 241
- действие на кору головного мозга 250
- доза смертельная 251
- заменители 244
- изолирование 242
- качественное обнаружение 242
- количественное определение 243
- отличие от героина 247
- отравление 251
- судьба в организме 251
- токсикологическое значение 250
- характеристика 242
- чувствительность 251
- Морфинизм 250
- Моча, изолирование и определение ртути 333
- Мушки шпанские 177
- Мышьяк 308
- белый, испытание предварительное 63
- действие на организм 319
- доза смертельная 319
- изолирование 308
- из воздуха производственных помещений 308
- качественное обнаружение 309
- — — в аппарате Марша 310
- — — дробное 311
- количественное определение 316
- отличие от сурьмы 313

Мышьяк, отсутствие его в соляной кислоте, реакция 44

- проба Рейнша 64
- проверочные реакции 313, 314
- токсикологическое значение 318
- фаулеров раствор 318
- Мышьяковистый ангидрид, изолирование из воздуха производственных помещений 308
- — количественное определение в воздухе 317
- — кристаллы йодвисмутата 63, 312
- — токсикологическое значение 318
- водород 319

Нагар в стволе оружия 387

Наркотин 255

- качественное обнаружение 255
- характеристика 255

Натр едкий 49, 365

- — исследование 49
— — приготовление 49

Нембутал 173

- качественное обнаружение 173

Никодуст 223

Никотин 219

- доза смертельная 224
- изолирование 222
- как нервный яд 224
- качественное обнаружение 222
- количественное определение 222
- кристаллы 223
- перегонка с водяным паром 221
- предельная концентрация табачной пыли в воздухе производственных помещений 224
- токсикологическое значение 223
- фармакологическое испытание 223
- характеристика 220

Нитрат аммония 50

- натрия 50
- ртути 335
- Нитриты 367
 - качественное обнаружение 367
 - — — водное извлечение 367
 - — — — перегонка 368
 - — — твердая соль 368
 - количественное определение 369
 - токсикологическое значение 369

Нитробензол 125

- восстановление в анилин 127
- качественное обнаружение 126
- обнаружение в воздухе производственных помещений 129
- отравление 129
- перевод в динитробензол 126
- токсикологическое значение 129
- ядовитость 129

Нитропроизводные ароматические 125

Новарсенол 318

Новокаин 236

- качественное обнаружение 236

Обработка биоматериала хлором в момент выделения 277

- — — — — достоинства и недс-
 статки 279
 — — — — — техника 278
 — — — прибор 278

- Озоление мокрое 272
- сухое 272
- Окись углерода 372
- — обнаружение в воздухе 374
- — — — — количественное определение 374
- — — — — крови 373
- — — — — спектроскопический метод 373
- — — — — химический метод 373
- — токсикологическое значение 374
- Оксигидрохинон 181
- Олово 323
- качественное обнаружение 323
- количественное определение 324
- предельная концентрация 324
- токсикологическое значение 324
- Опий 241
- алкалоиды 241
- — бензилизохинолиновые 253
- — неизвестного строения 241
- — типа протопина 241
- — фенантренизохинилиновые 241
- меконовая кислота 250
- обнаружение 250
- отравление, судебнохимическое доказательство 250
- Опиомания 251
- Опьянение, степень его, определение 106
- Опыт слепой 28, 35
- Осадок I после минерализации биоматериала 286, 354
- — — — — серной и азотной кислотами 287
- — — обработки хлором 287
- II 305, 354
- — обработка 305
- — отделение катионов V аналитической группы 305
- III 306, 325, 354
- — исследование 325
- — разделение катионов IV аналитической группы 325
- IV, исследование 308, 355
- V 326, 354
- VI 355
- VIII 343, 354
- сульфидов катионов IV аналитической группы, исследование 325
- Осарсол 318
- Отделение судебнохимическое 22
- — оборудование 22
- — помещение 22
- Отравление азотной кислотой 362
- аммиаком 365
- анабазином 226
- анилином 133
- — смертельная доза 133
- апоморфином 248
- атропином 230
- барием 291
- бензолом 125
- бертолетовой солью 367
- висмутом 337
- горьким миндалем 75
- кадмием 343
- кислотами минеральными 360
- кокаием 235
- конином 212
- Отравление кофеином 266
- марганцем 351
- медью 339
- морфином 251
- мышьяковистым водородом 319
- никотином 223
- нитритами 369
- нитробензолом 129
- окисью углерода 374
- оловом 324
- опиумом 250
- определение 55
- ртутью 335
- — оксидантной 75
- — продолжительность 335
- — смертность 335
- — цианистой 75
- свинцом 297
- — хроническое 297
- серебром 303
- сероводородом 375
- синильной кислотой 75
- стрихнином 260
- сурьмой 322
- — патологоанатомическая картина 323
- таллием 357
- тетраэтилсвинцом 301
- фасеолунатином 75
- — обнаружение в моче 137
- — патологическая анатомия 137
- формальдегидом 119
- фосфором 141
- фторидом 372
- хинином 239
- хромом 356
- циклонами 75
- цинком 347
- эзерином 263
- этиленгликолем 113
- — — — — клиническая картина 113
- — — — — стадии 113
- — — — — мозговая 113
- — — — — почечная 114
- — — — — рефлекторная 113
- — профилактика 114
- — ядовитость 114
- этиловым спиртом 108
- ядрами косточковых плодов 75
- Отщепление органически связанного хлора, прибор 83
- Папаверин 253
- качественное обнаружение 253
- характеристика 253
- Пара-аминофенол, производные 184
- Пара-ацетофенетидин 184
- Пара-фенилендиамин 191
- в воздухе производственных помещений 193
- краска для волос 191
- качественное обнаружение 192
- Пентахлорин 93
- Пентобарбитал-натрий 173
- Перегонка с водяным паром 69
- — — — — методика 70
- — — — — прибор 72
- Пирамидон 271
- изолирование 271

Пирамидон, качественное обнаружение 271

Пирогаллол 180

- качественное обнаружение 181
- количественное определение 181
- судебнохимическое значение 181

Пирокатехин 125, 180

План судебнохимического исследования вещественных доказательств биологических 56

Поджог 390

Пожары 390

- взрывоопасная концентрация 392
- зажигание непосредственное 390
- самовозгорание 390
- — ископаемого топлива 391
- — химических веществ 391
- экспертиза химическая 390

Полинитросоединения 181

- качественное обнаружение 182
- количественное определение 182
- — — в воздухе производственных помещений 182
- объекты исследования 182

Полуда, определение в ней свинца 293

Порох 386

- бездымный 386
- вид, определение 386
- дымный 386
- состав 386

Припой, определение в нем свинца 293

Проба мурексидная 265

- на синильную кислоту 65
- Рейнша на мышьяк 64
- — — ртуть 65

Прозерин 263

Промедол 244

- изолирование 244
- качественное обнаружение 244
- характеристика 244

Пряжа, крутка 390

Птомаины 208

- судебнохимическое значение 209
- химическая природа 208

Пыж, исследование 387

Пыль, исследование 392

Пятна, исследование на йод 379

Разрушение биоматериала серной и азотной кислотами, прибор 276

Растворители 36

Реактив (ы) 34

- Бушарда 199
- Вагнера 199
- Грисса 368
- Дениже 140
- Драгендорфа 199
- Зонненшейна 199
- исследование на чистоту 36
- квалификация 34
- кислоты 39
- Майера 199
- Манделина 243
- Марки 206, 243, 257
- Марме 199
- меднопиридиновый, приготовление 170
- металлы свободные 51
- общеалколоидные 198

Реактивы общеалколоидные, дающие комплексные соли 198

— — — — — содержащие металлоиды 198

— — — — — металлы 199

— Фреде 243, 245, 257

— чистый 34

— — для анализа 34

— — судебнохимический 34

— — — определение 34

— — химический 34

— щелочной 47

— Шейблера 199

— — кислота фосфорновольфрамовая 199

— Эрдмана 257

Реакция биуретовая 389

— Витали-Морена 228, 266

— Гутцейта 41

— Зангер-Блека 40

— Комаровского 109

— ксантопротеиновая 389

— Марки 253

— Молиша 388

— окрашивания 202, 203

— — методика 202

— — оценка результатов 206

— — реактивы 202

— с пикриновой кислотой 389

— Соболевой 253

— травления 371

— Шерера 140

Регистрация документов и вещественных доказательств 29

Резорцин 180

Результат судебнохимического исследования 32

Ртуть 326

— амидохлорная 335

— возгон, качественное исследование 330

— — — макроскопическая картина 330

— — — — — микроскопическая картина 330

— желтая окись 335

— изолирование 326

— — в моче больных 333

— — дробные методы 329

— — из воздуха производственных помещений 333

— йодная 335

— качественное обнаружение 327

— количественное определение 328, 330

— — — дробные методы 329, 331

— — — метод Васильева 333

— — — — Павловской 332

— — — — Полежаева 330, 331

— отсутствие в соляной кислоте, реакция 44

— препараты 335

— оксицианистая 75, 335

— осажденная, возгонка 329

— — на медь 329

— токсикологическое значение 334

— характеристика методов изолирования, обнаружения и определения, сравнительная 334

— цианистая 75, 335

— проба Рейнша 65

Самовозгорание 390
 Сантонин 178
 — качественное обнаружение 179
 — количественное определение 179
 — судьба в организме 179
 Сахарин 159
 — изолирование 160
 — качественное обнаружение 161
 — количественное определение 161
 Свинец 292
 — изолирование 292
 — — в железе 293
 — — — полуде 293
 — — — припоях 293
 — — при исследованиях посуды 293
 — — — малых количествах 292
 — качественное обнаружение 293
 — количественное определение 296
 — — — при больших количествах 296
 — — — — малых количествах 296
 — микросталлические реакции 295
 — отравления 297
 — отсутствие его в серной кислоте, реакция 42
 — предельнодопустимая концентрация в воздухе 297
 — токсикологическое значение 296
 Селен, отсутствие его в серной кислоте, реакция 41
 Серебро 302
 — изолирование 302
 — качественное обнаружение 302
 — количественное определение 303
 — токсикологическое значение 303
 Сероводород 45, 375
 — в воздухе 376
 — количественное определение 376
 — очистка от мышьяковистого водорода 45
 — — прибор 46
 — применение 45
 — спектроскопическое исследование 375
 — химическое обнаружение 375
 Сероуглерод 121
 — качественное обнаружение 121
 — — — в воздухе предприятий 122
 — количественное определение 122
 Скополамин 231
 — доза смертельная 232
 — качественное обнаружение 231
 — токсикологическое значение 232
 — физиологическое действие 232
 — характеристика 231
 Смеси азеотропные 70
 Сок сна 251
 Соль(и) бертолетова 50
 — — исследование 51
 — щелочные ядовитых кислот 365
 Спирт 95
 — бутиловый 108
 — винный 101
 — пропиловый 108
 Способ Видмарка 106
 — Марша 35, 40, 309
 — — достоинства 313
 — — источники ошибок 314
 — — недостатки 314
 Стабилизатор пороха 386
 Стрихнин 256

Стрихнин, доза смертельная 261
 — изолирование 256
 — качественное обнаружение 257
 — — — реакция с бихроматом калия 257
 — количественное определение 258
 — — — качественно-количественный метод 259
 — — — нефелометрический способ 258
 — токсикологическое значение 260
 — фармакологическое испытание 258
 — характеристика 256
 Сулема 335
 Сульфид аммония 48
 — ртути 335
 — фосфора 142
 Сурьма 321
 — доза смертельная 323
 — изолирование 321
 — — из воздуха производственных помещений 321
 — качественное обнаружение 321
 — количественное определение 322
 — — — больших количеств 322
 — — — малых количеств 322
 — отличие от мышьяка 313
 — токсикологическое значение 322
 Табак 220
 — предельная концентрация пыли его в воздухе производственных помещений 224
 Таллий 356
 — доза смертельная 357
 — изолирование 357
 — качественное обнаружение 357
 — токсикологическое значение 357
 Танин 199
 Тебаин 248
 — реакции окрашивания 248
 — характеристика 248
 — токсикологическое значение 251
 Тексты вытравленные, экспертиза 382
 — невидимые, выявление 382, 384
 — чернильные вытравленные, химическая экспертиза 384
 Теобромин 265
 — количественное определение 265
 — отличие от кофеина 265
 — токсикологическое значение 266
 Тетраэтилсвинец 297
 — изолирование 298
 — — из бензинов 299
 — — — биоматериала 298
 — — — воздуха производственных предприятий 299
 — — — объектов растительного происхождения 299
 — качественное обнаружение 300
 — количественное определение 300
 — — — в воздухе 301
 — токсикологическое значение 301
 — характеристика 297
 Ткани, исследование 389
 — — красители 390
 — крутка пряжи 390
 — основа 389
 — переплетение 389
 — — гарнитуровое (полотняное, суконное) 389

Ткани, переплетение саржевое (киперное) 390
— — сатиновое (атласное) 340
— природа 390
— уток 389
Толуол 123, 125
Трикрезол 138
Трихлорэтилен 84, 87, 88
— в воздухе производственных предприятий 89
Тушь черная 382
ТЭС 297

Углеводороды ароматические 123
Углерод четыреххлористый 84
— — изоляция 84
— — качественное обнаружение 84
— — количественное определение 83
— — противоглистное средство 85
— — токсикологическое значение 85
Уксус 121
Урсол 19

Фасеолюнатин, отравление 75
Фенацетин 184
— качественное обнаружение 185
— количественное определение 189
— отличие от антифебрина 185
— судьба в организме 189
— ядовитые свойства 184
Фенетидин 190
Фенол(ы) 135
— как вредный консервант 58
— качественное обнаружение 134
— количественное определение 135
— — — в воздухе производственных помещений 135
— — — биоматериале 135
— многоатомные 179
— обнаружение в воздухе производственных помещений 135
— одноатомные 135
— отравление 137
— смертельная доза 137
— токсикологическое значение 136
Физостигмин 262
— изолирование 262
— качественное обнаружение 262
— токсикологическое значение 263
— фармакологическое испытание 263
— характеристика 262
Фильтрат I, насыщение сероводородом 304, 354
— — отделение катионов IV и V аналитических групп 304
— II (после осаждения кислородом в кислой среде) 305, 353, 354
— — обработка 343
— III 306, 354
— — исследование 306
— — разделение мышьяка, сурьмы и олова 307
— IV, обработка 308, 355
— V 326, 354
— VI 326, 339, 355
— — отделение кадмия от меди 339
— VII 355
— VIII 343, 354
Флегматизатор пороха 386

Флороглюцин 181
Формалин 114
— как вредный консервант 58
Формальдегид 114
— качественное обнаружение 115
— количественное определение 118
— — — йодометрическое 118
— — — колориметрическое 118
— обнаружение в воздухе 119
— отравление 119
— токсикологическое значение 119
Фосфид цинка 349
— — обнаружение 350
Фосфор 138
— доза смертельная 142
— желтый 138
— изолирование 139
— качественное обнаружение 139
— — — ускоренный метод 141
— количественное определение 141
— отравления 141
— свечение 139
— сульфид 142
— токсикологическое значение 141
— ядовитость 142
Фториды 370
— в воздухе помещений 371
Фториды, изолирование 369
— качественное обнаружение 369
— реакция травления 371
Фтористый водород в воздухе, количественное определение 371
Фторосиликаты 372

Химик судебный 6
— — права 22
— — обязанности 22
— эксперт 6
Химия судебная 6
— — история отечественная 8
— — предмет ее 5
— — фармацевтическая дисциплина 7
Хингидрон 137
Хинин 237
— заменители синтетические 240
— изолирование 238
— качественное обнаружение 238
— — — реакция образования таллейохина 238
— — — — эритрохина 238
— — — флуоресценция 238, 239
— растворимость 237
— токсикологическое значение 239
— характеристика 237
Хлор 376
— обнаружение в воздухе 377
— — — органах 376
— свободный, отсутствие его в соляной кислоте, реакция 43
Хлоралгидрат 80
— как лекарственный препарат 84
— качественное обнаружение 80
— количественное определение 83
— токсикологическое значение 83
Хлорамины 377
— качественное определение 377
Хлораты (хлорноватокислые соли) 366
Хлорат калия 50

Хлороформ 39, 80
— как лекарственный препарат 84
— качественное обнаружение 80
— количественное определение 83
— токсикологическое значение 83
— экстрагирование им 152
Хлор-цинк-йод, приготовление 169
Ход судебнохимического анализа 286
Хром 352
— доза смертельная 356
— изолирование 252
— качественное обнаружение 353
— количественное определение 356
— токсикологическое значение 356

Цвет объекта исследования 59
Цевадин 266
Цианид калия 75
— натрия 75
Циклоны 75
Цианплав 75
Циклотриметилентринитроамин 183
Цинк 345
— в воздухе производственных помеще-
ний 347
— качественное обнаружение 344
Цинк, количественное определение 345
— — — объемный метод 346
— — — с помощью трилона Б 347
— микрокристаллические реакции 345
— металлический 51
— исследование 51
— содержание в органах человека 348
— токсикологическое значение 347
— фосфид 348

Чай сна 251
Чернила 382
— возраст штрихов 384
— вытравленный текст, экспертиза хими-
ческая 384
— выделение невидимого текста 384
— загустители 382
— исследование сравнительное красите-
лей в штрихах 383
— — — частичные виды 383
— определение вида в черных штрихах 383
— по назначению 382
— — — документальные 382
— — — канцелярские 382
— — — специальные 382
— — — школьные 382
— — — составу 382
— — — анилиновые 382
— — — железодубильные 382
— — — кампешевые 382
— — — угольные 382
— — — тушь черная 382
— — — цвету 382
— — — цветные 382
— — — черные 382
— установление сходства штрихов 383
— характеристика 382
— хлориды 383
Чилибуха, семена 59

Шелка, исследование 388
Шерсть, исследование 388
Штрихи карандашные, исследование 389

Штрихи чернил черные 383
— — — возраст 384
— — — красители 383
— — — — исследование 383
— — — определение вида 383
— — — установление сходства 383

Щелочи едкие 364
— — токсикологическое значение 365

Эвипан-натрий 172
— микрокристаллические реакции 172,
173
Эзерин 262
Эксперт 6
— судебномедицинский главный 19
Экспертиза 6
— вытравленного чернильного текста 384
— огнестрельного оружия 386
— огнестрельных повреждений 386
— судебномедицинская 19
— — организация 19
— — структура 21
— судебнохимическая 6
— химико-криминалистическая 6
— химико-токсикологическая 6
— химико-токсикологическая, акт 30
— — выбор метода исследования 28
— — документация 29
— — задачи 7
— — направление 26
— — — документация 26
— — основания для производства 26
— — оценка результатов 32
— — правила проведения 27
— — регистрация 29
— — хранение документов 32
— химическая по делам о пожарах 390
Эссенция уксусная 121
— плодовая 111
Этаминал-натрий 173
— микрокристаллические реакции 173
Этанол 101
Этиленгликоль 111
— качественное обнаружение 111
— — — в жидкостях 111
Этиленгликоль, отравления 113
— — — клиническая картина 113
— судебнохимическое значение 113
— токсикологическое значение 113
Этилмеркурфосфат 335
Этилмеркурхлорид 335
Этоксифенилмочевина 189
Эфир амиловый азотистой кислоты 111
— метиловый кодеина 248
— сложный амилового алкоголя 110
— изоамилового алкоголя 110
— уксусноаминовый 110
— — доказательство наличия 110
— — применение 110
— этиловый 39
— — освобождение от перекисных соеди-
нений 39
— — исследование 39
— — примеси 39
— — хранение 39

Ядра косточковых плодов, отравление 75

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
§ 1. Судебная химия. Определение предмета. Содержание судебной химии. Содержание судебнохимической экспертизы	5
§ 2. Основные задачи судебнохимической экспертизы	7
§ 3. Судебная химия как фармацевтическая дисциплина	7
§ 4. Краткий исторический очерк возникновения и развития отечественной судебной химии	8
Литература	16

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Раздел I. Организация судебномедицинской и судебнохимической экспертизы в СССР

§ 1. Судебномедицинская и судебнохимическая экспертиза в органах здравоохранения	19
§ 2. Структура бюро судебномедицинской экспертизы	21
§ 3. Судебнохимическое отделение судебномедицинской лаборатории бюро судебномедицинской экспертизы	22

Раздел II. Порядок производства судебнохимической экспертизы в судебномедицинских учреждениях органов здравоохранения

§ 1. Основания для производства судебнохимической экспертизы	26
§ 2. Общие правила проведения судебнохимических исследований	27
§ 3. Документация судебнохимических экспертиз	29
§ 4. Оценка результатов судебнохимического исследования	32
§ 5. Хранение документов и вещественных доказательств в судебнохимическом отделении	33
Литература	33

Раздел III. Реактивы, применяемые в судебнохимическом анализе, и требования, предъявляемые к ним

§ 1. Растворители	36
1. Вода	36
2. Этиловый спирт	37
3. Амилловый спирт	38
4. Этиловый эфир	39
5. Хлороформ	39
2. Кислоты	40
1. Серная кислота	42
2. Азотная кислота	43
3. Соляная кислота	45
4. Виннокаменная кислота	45
5. Щавелевая кислота	45
6. Уксусная кислота	45
7. Сероводород	45

§ 3. Щелочи	47
1. Водный раствор аммиака (гидрат окиси аммония)	47
2. Сульфид аммония	48
3. Гидрат окиси натрия (едкий натр) и гидрат окиси калия (едкое кали)	49
§ 4. Соли	50
1. Карбонаты натрия, аммония и калия	50
2. Нитраты натрия и аммония	50
3. Хлорат калия (бертолетова соль)	50
§ 5. Металлы	51
Металлический цинк	51
Литература	52

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раздел I. Судебнохимическое исследование биоматериала на наличие ядовитых и сильнодействующих веществ

§ 1. Понятие «ядовитое вещество»	55
§ 2. План судебнохимического исследования вещественных доказательств биологического происхождения	56
§ 3. Наружный осмотр и предварительные испытания	57
1. Установление характера объекта, его консистенции и морфологического состава	57
2. Установление факта отсутствия или наличия консервирования вещественных доказательств	57
3. Определение запаха объекта исследования	58
4. Наблюдение цвета объекта исследования	59
5. Осмотр и анализ инородных включений в объекте исследования	59
6. Определение реакции среды	60
7. Предварительное испытание фарфоровидных крупинок, подозрительных на мышьяковистый ангидрид	63
8. Предварительная проба (Рейнша) на мышьяк	64
9. Предварительная проба (Рейнша) на ртуть	65
10. Предварительная проба на синильную кислоту	65
§ 4. Химические вещества, имеющие токсикологическое значение, и деление их на группы	66
§ 5. Круг ядовитых и сильнодействующих веществ, исследование на которые обязательно	67
§ 6. Полный и частичный судебнохимический анализ	68

Раздел II. Группа веществ, изолируемых перегонкой с водяным паром

Глава 1. Изолирование веществ, перегоняемых с водяным паром	69
Методика перегонки с водяным паром	70
Глава 2. Обнаружение, определение и токсикологическое значение веществ, перегоняемых с водяным паром	73
§ 1. Синильная кислота (цианистоводородная кислота)	73
§ 2. Ядовитые галогенопроизводные	79
1. Хлороформ и хлоралгидрат	80
2. Четыреххлористый углерод	84
3. 1,2-дихлорэтан (хлористый этилен) и трихлорэтилен	86
4. Гексахлоран	89
5. Дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ)	92
§ 3. Спирты (алкоголи)	95
1. Метиловый спирт (метанол)	95
2. Этиловый спирт (этанол, винный спирт)	101
3. Амиловый (изоамиловый) спирт	108
4. Сложные эфиры амилового спирта	110
Уксусноамиловый эфир (амилацетат)	110
Амиловый эфир азотистой кислоты (амилнитрит)	111
5. Этиленгликоль	111
§ 4. Альдегиды и кетоны	114
1. Формальдегид (муравьиный альдегид) и формалин	114
2. Ацетон (диметилкетон)	119
§ 5. Карбоновые кислоты алифатического ряда	120
Уксусная кислота	120
§ 6. Сероуглерод	120
§ 7. Ароматические углеводороды	121
	123

Бензол и его гомологи	123
§ 8. Ароматические нитропроизводные	125
Нитробензол	130
§ 9. Ароматические амины	130
Анилин	133
§ 10. Одноатомные фенолы	133
1. Фенол	138
2. Крезолы	138
§ 11. Фосфор и его производные, имеющие токсикологическое значение	142
Литература	

Раздел III. Группа веществ, экстрагируемых из биологического материала подкисленным спиртом или подкисленной водой

Глава 1. Методы извлечения подкисленным спиртом и подкисленной водой	144
§ 1. Извлечение подкисленным спиртом	144
§ 2. Извлечение подкисленной водой	148
§ 3. Коэффициент распределения	151
Глава 2. Обнаружение, определение и токсикологическое значение веществ, экстрагируемых хлороформом из кислого раствора	152
§ 1. Органические кислоты и их производные	152
1. Пикриновая кислота	152
2. Салициловая кислота	155
3. Бензойная кислота	158
4. Сахарин	159
5. Барбитуровая кислота и ее производные	161
Некоторые свойства барбитуровой кислоты и ее производных	161
Очистка кислого хлороформного или эфирного извлечения от балластных веществ	167
Качественное обнаружение производных барбитуровой кислоты	167
I. Общая реакция барбитуратов с аммиачным раствором кобальта и выделение кислотной формы барбитурата	168
II. Частные реакции обнаружения барбитуратов	168
1. Веронал	168
2. Люминал	171
3. Гексенал	172
4. Этаминал-натрий	173
5. Барбамил	174
6. Квиэтал	175
§ 2. Лактоны	177
1. Кантаридин	177
2. Сантонин	178
§ 3. Многоатомные фенолы	179
1. Гидрохинон	179
2. Пирогаллол	180
§ 4. Полинитросоединения	181
Гексоген	183
§ 5. Производные анилина и пара-аминофенола	184
1. Антифебрин и фенацетин	184
2. Дульцин	189
3. Пара-фенилендиамин	191
Глава 3. Обнаружение, определение и токсикологическое значение веществ, экстрагируемых хлороформом из щелочного раствора	193
§ 1. Общие вопросы изолирования, обнаружения и определения алкалоидов	193
1. Очистка остатка, полученного после извлечения хлороформом из щелочного раствора	197
2. Исследование общеалкалоидными (осадительными) реактивами	198
3. Реакции окрашивания	202
4. Микрористаллоскопические методы исследования в судебнохимическом анализе на наличие алкалоидов	206
5. Фармакологические методы исследования алкалоидов	207
6. Птомаины и их судебнохимическое значение	208
7. Количественное определение алкалоидов и значение этих определений в судебной химии	209
§ 2. Классификация алкалоидов	211
3. Алкалоиды, производные пиридина	212

1. Кониин	212
2. Арколин	216
3. Никотин	219
4. Анабазин	223
§ 4. Алкалоиды, производные тропана	226
1. Атропин и гиосциамин	227
2. Скополамин	231
3. Кокаин	232
§ 4. Синтетические заменители кокаина	232
Дикаин	236
Новокаин	236
§ 5. Алкалоиды, производные хинолина	237
1. Хинин	237
2. Синтетические заменители хинина	240
Акрихин	240
§ 6. Алкалоиды, производные изохинолина	241
А. Алкалоиды, содержащие фенантренизохинолиновый цикл	241
1. Морфин	241
Некоторые заменители морфина. Промедол	244
2. Кодеин	245
3. Дионин	246
4. Героин	246
5. Апоморфин	247
6. Тебаин	248
7. Судебнохимическое доказательство отравления опиум	250
Б. Алкалоиды, содержащие ядро бензилизохинолина	253
1. Папаверин	253
2. Наркотин	255
§ 7. Алкалоиды, производные индола (бензопиррола)	256
1. Стрихнин	256
2. Бруцин	261
3. Физостигмин, или эзерин	262
§ 8. Алкалоиды, производные пиримидина	263
Кофеин	264
§ 9. Алкалоиды, строение которых не установлено	266
1. Алкалоиды видов чемерицы	266
2. Алкалоиды из растений рода <i>Aconitum</i>	267
§ 10. Некоторые синтетические органические вещества основного харак- тера	270
1. Антипирин	270
2. Пирамидон	271
Литература	271

Раздел IV. Группа веществ, изолируемых после минерализации (разрушения) органического материала, составляющего объект исследования

Глава 1. Общие вопросы изолирования соединений металлов из биоматериала	272
§ 1. Краткий исторический обзор наиболее важных методов минерализации	273
§ 2. Подготовка объекта к минерализации	275
§ 3. Методы минерализации органических веществ	275
1. Минерализация биоматериала с помощью серной и азотной кислот	276
2. Обработка биоматериала хлором в момент выделения	277
3. Минерализация биоматериала серной кислотой и нитратом аммония	279
4. Минерализация с помощью серной кислоты и пергидроля	280
5. Минерализация сплавлением с содой и натривой селитрой	280
6. Минерализация простым сжиганием	281
§ 4. Методы удаления окислителя из жидкостей, полученных минерализацией биоматериала	282
Удаление остатков окислов азота из жидкостей, полученных разрушением с помощью серной и азотной кислот (денитрация)	282
Гидролизный способ	282
Методы денитрации с помощью химических веществ	283
а) Денитрация минерализата формальдегидом	284
б) Денитрация минерализата мочевиной	284
в) Денитрация минерализата сульфитом натрия	284

5. Удаление окислителя после обработки биоматериала хлором в момент выделения (дехлорирование)	286
Глава 2. Общий ход судебнохимического анализа	286
Качественное обнаружение и количественное определение токсикологически важных катионов	286
I. Исследование осадка I после минерализации биоматериала	286
1. Исследование осадка I (BaSO_4 и PbSO_4) после минерализации серной и азотной кислотами	287
2. Исследование осадка I после обработки хлором (PbSO_4 , BaSO_4 , AgCl)	287
§ 1. Барий, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	289
§ 2. Свинец, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	292
§ 3. Тетраэтилсвинец, методы его изолирования, обнаружения и количественного определения. Токсикологическое значение тетраэтилсвинца	297
§ 4. Серебро, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	302
II. Исследование фильтрата I по отделении осадка сульфата свинца и сульфата бария	304
Насыщение фильтрата I сероводородом в кислой среде. Отделение катионов V и IV аналитических групп	304
Обработка осадка II. Разделение сульфидов V и IV аналитических групп	305
Исследование фильтрата III. Разделение мышьяка, сурьмы и олова	306
Обработка фильтрата IV (H_3AsO_4)	308
Исследование осадка IV (Sb и Sn)	308
§ 5. Мышьяк, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	308
§ 6. Сурьма, ее обнаружение, определение и токсикологическое значение	321
§ 7. Олово, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	323
III. Исследование осадка сульфидов катионов IV аналитической группы (осадка III)	325
Разделение токсикологически важных катионов IV аналитической группы по систематическому ходу анализа	325
§ 8. Ртуть, ее обнаружение, определение и токсикологическое значение	326
§ 9. Висмут, его обнаружение, определение и токсикологическое значение (исследование осадка VII)	336
§ 10. Медь, ее обнаружение, определение и токсикологическое значение (исследование фильтрата VI)	337
§ 11. Кадмий, его обнаружение и определение при судебнохимических исследованиях (исследование фильтрата VI)	339
IV. Обработка фильтрата II от осадка II. Исследование на наличие катионов III аналитической группы	343
§ 12. Цинк, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	344
§ 13. Фосфид цинка, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	348
§ 14. Марганец, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	349
§ 15. Хром, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	352
Схема систематического судебнохимического исследования на наличие металлических ядов	354
§ 16. Таллий, его обнаружение, определение и токсикологическое значение	356
Литература	357
Раздел V. Группа веществ, изолируемых из биологического материала с помощью диализа (извлечения водой)	
I. Методика изолирования	359
II. Исследование диализата (или водного извлечения)	360
§ 1. Минеральные кислоты	360
1. Серная кислота	361
2. Азотная кислота	362
3. Соляная кислота	363
§ 2. Едкие щелочи	364
1. Аммиак	364

2. Едкий натр и едкое кали	365
§ 3. Щелочные соли «ядовитых» кислот	365
1. Хлорноватокислые соли (хлораты)	366
2. Нитриты	367

Раздел VI. Группа веществ, требующих применения особых методов изолирования

1. Фтористые соли (фториды)	370
2. Кремнефтористые соли (фторосиликаты)	372
3. Окись углерода	372
4. Сероводород	375
5. Галогены и хлорамины	376
Хлор	376
Хлорамины	377
Бром	378
Йод	378
Литература	379

Раздел VII. Краткие сведения о химико-криминалистической экспертизе

§ 1. Химико-криминалистическое исследование бумаги	380
§ 2. Химическое исследование чернильных и карандашных штрихов при экспертизе вытравленных текстов и при выявлении невидимого текста	382
§ 3. Химическое исследование клеящих веществ	385
§ 4. Химическое исследование при экспертизе огнестрельных повреждений и огнестрельного оружия	386
§ 5. Исследование волокнистых веществ	388
§ 6. Химическая экспертиза по делам о пожарах	390
§ 7. Исследование пятен, пыли и грязи	392

ШВАЙКОВА МАРИЯ ДМИТРИЕВНА

Судебная химия

Редактор М. Н. Кувшинский
Техн. редактор Н. И. Людковская
Корректор Л. С. Верещагина
Переплет художника Н. П. Яницкого

Сдано в набор 30/VII 1959 г. Подписано к печати 18/XI 1959 г. Формат бумаги 70×108/16
25,75 печ. л. (условных 35,28 л.) 34,81 уч.-изд. л.
Тираж 14000 экз. Т-12917. МУ-13
Медгиз, Москва, Петровка, 12
Заказ 1159. Цена 10 руб. 50 к. Переплет 1 р. 50 к.

Московская типография № 5
Мосгорсовнархоза. Москва,
Трехпрудный пер., 9

12 py6.

CAMBRIDGE
UNIVERSITY PRESS

